

09/810,962

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-334915

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/02

C01B 31/04

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 09-141501

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.05.1997

(72)Inventor : HAYASHI MANABU
YAMAGUCHI SHOJI
NISHIOKA KEIKO
FUJII HIROMI
KAMEDA TAKASHI**(54) ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode having a high electrode filling property of a material and a high energy density and superior in quick charging/discharging property by using carbon or graphite grains applied with a dynamic energy process, so that the apparent density ratio and median diameter ratio between before and after the process are in the specific ranges.

SOLUTION: A dynamic energy process is applied to carbon or graphite grains so that the apparent density ratio between before and after the process becomes 1.1 or above, and the median diameter ratio between before and after the process becomes 1 or below. The dynamic energy process is specifically pulverization, roundness is introduced to the grain shape, and the filling property of the carbon or graphite grains is increased. The apparent density ratio between before and after the process = tap density after the process/tap density before the process, and this is to become the index of sphericity. The median diameter ratio between before and after the process = median diameter after the process/median diameter before the process, and it is the median diameter ratio of the volume reference grain size distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electrode for non-drainage system rechargeable batteries which used the graphite particle. Furthermore, in detail, it is high capacity and is related with the electrode for non-drainage system rechargeable batteries which has good quick charge/discharge capability.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the rechargeable battery of high capacity is needed with the miniaturization of electronic equipment. Especially compared with a nickel cadmium battery and a nickel hydride battery, the lithium secondary battery with a high energy density has attracted attention. As the negative-electrode material, while ***** repeated charge and discharge, the lithium deposited using a lithium metal at first in the shape of a resin (the shape of a dendrite), and the separator was penetrated, it reached to the positive electrode, and it became clear that two poles may be short-circuited. Therefore, its attention has been paid to the material of the carbon system which changes to a metal electrode and can prevent generating of a dendrite.

[0003] As a nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used carbon system material, Kamiichi of the cell which adopted the low difficulty graphite nature carbon material of degree of crystallinity as negative-electrode material was carried out first. Then, Kamiichi of the cell using graphites with high degree of crystallinity is carried out, and it has continued till present. The electric capacity of a graphite is 372 mAh/g and the theory top maximum, and if the electrolytic solution is chosen appropriately, it can obtain the cell of a high charge-and-discharge capacity. Using the carbonaceous object which has a double layer structure as furthermore shown in JP,4-171677,A is also examined. This is based on the idea of compensating demerit, crystallinity combining the advantage (high capacity and irreversible capacity being small) of a high graphite, demerit (the propylene carbonate system electrolytic solution being decomposed), and the advantage (it excelling in stability with the electrolytic solution) and demerit (irreversible capacity being large) of a low carbonaceous object of degree of crystallinity, and employing the mutual advantage efficiently.

[0004] Compared with a difficulty graphite nature carbon material, crystallinity of graphites (double layer carbonaceous object containing a graphite and a graphite) is high, and its true density is high. Therefore, if a negative electrode is constituted using the carbon material of these graphites, high electrode restoration nature is obtained and the volume energy density of a cell can be raised. When it constitutes a negative electrode from graphite system powder, a binder is mixed with powder, the slurry which added the dispersion medium is created, this is applied to the metallic foil which is a charge collector, and, generally the method of drying a dispersion medium is used after that. Under the present circumstances, it is common to establish the process which hangs compression molding further for the purpose of sticking by pressure to a powdered charge collector, equalization of the plate thickness of an electrode, and improvement in plate capacity. By this pressing operation, the plate density of a negative electrode improves and the energy density per volume of a cell improves further.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is high crystallinity and, also industrially, generally, the particle shape of an available graphite material is the shape of the shape of a scale, and a scale, and a tabular. Since a particle gap would not fully be secured by one side although plate density rises according to condensation if these graphites particle is plate-ized through the above-mentioned plate manufacturing process, movement of a lithium ion was barred and there was a problem that the quick charge/discharge capability as a cell will fall. Furthermore, when the graphite particle of a tabular is fabricated as an electrode, the plate surface of fine particles is arranged by an electrode plate side and parallel by high probability under the influence of the application process of a slurry, and the pressing operation of a plate. Therefore, the edge side of the graphite microcrystal which constitutes each fine-particles particle is comparatively high probability, and is fabricated by physical relationship perpendicular to an electrode side. When charge and discharge were performed in the state of such a plate, by moving between positive/negative poles, the lithium ion from which it is inserted and desorbed at a graphite once needed to turn around the fine-particles front face, and also had the problem that it was remarkable and was disadvantageous, in respect of the move efficiency of the ion in the inside of the electrolytic solution. Furthermore, since the particle was carrying out the configuration of a tabular, the opening left behind to the electrode after fabrication also had the problem that it will be shut, to the electrode exterior. That is, since free circulation of the electrolytic solution with the electrode exterior was barred, there was a problem that movement of a lithium ion was barred.

[0006] The graphitization object of the meso carbon micro bead which has a gestalt spherical as a negative-electrode material

which, on the other hand, secures an opening required for movement of the lithium ion within a plate is proposed, and it is already commercialized. If the gestalt is spherical, even if it passes through an above-mentioned plate pressing operation, directivity, such as a flaw and an edge side, will be maintained for an alternative array by each fine-particles particle, and the traverse speed of the ion in the inside of an electrode board will be maintained good. Furthermore, the opening which remained inside the electrode originates in the particle shape, and since it is in the state connected with the electrode exterior, movement of a lithium ion is comparatively free and serves as the electrode structure where it can respond also to rapid charge and discharge. However, it is already known widely that a meso carbon micro bead has the limitation of electric capacity as low as 300 mAh/g to a low sake, and macroscopic order structure is inferior to it in it at the shape of the shape of a scale and a scale and a tabular graphite.

[0007] Paying attention to these problems, invention which specified the configuration of the graphite used for a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is also performed. JP,8-180873,A -- a scale -- invention which specified the ratio of a ** particle and the particle which is not a scale-like comparatively etc. -- it is -- JP,8-83610,A -- this -- reverse -- more -- a scale -- it is supposed that a ** particle is desirable The practical use cell is asked for the electrode which has high electric capacity and high quick charge/discharge capability, and is expected the improvement of the quick charge/discharge capability of the graphite material of the shape of a scale, and a scale, and a tabular. Then, this invention aims at offering the electrode for non-drainage system rechargeable batteries which the electrode restoration nature of material is high, and is high-energy density, and was excellent in quick charge/discharge capability.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly, in order to improve the performance of an electrode, it came to acquire knowledge that the configuration and the restoration nature of graphite material are important and the outstanding electrode having quick charge/discharge capability and a cycle property is obtained by high capacity by using for an electrode material the globular form-ized processing graphite and the carbonaceous particle which process spherically the graphite material which has high electrochemistry capacity, and are obtained.

[0009] Based on such knowledge, it is completed and the electrode for non-drainage system rechargeable batteries of this invention is characterized by using carbonaceous [which performed mechanical-energy processing so that the median-size ratio before and behind 1.1 or more and processing might become one or less about the apparent-density-gravity ratio before and behind processing], or a graphite particle. Moreover, distance between layers of the graphite particle before processing (d002) is characterized by 0.34nm or less and microcrystal size (Lc) being [30nm or more and true density] 2.25g/cc or more.

[0010] Moreover, the median size of the graphite particle after processing is 5-50 micrometers, and BET adsorption method specific surface area is characterized by being below 25m²/g. Moreover, after mixing with the organic compound used as a carbon precursor carbonaceous or graphite ***** which performed mechanical-energy processing so that the median-size ratio before and behind 1.1 or more and processing may become one or less about the apparent-density-gravity ratio before and behind processing, it is characterized by using the double layer-structure carbon material which carbonized this organic compound.

[0011]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. Carbonaceous or the graphite particle in this invention is carbonaceous powder which is a natural or artificial graphite particle or a graphite precursor. As for carbonaceous before these processings], and graphite powder, it is desirable that 0.340nm or less and microcrystal size (Lc) are [30nm or more and true density] 2.25g/cc or more for the distance between layers (d002). Furthermore, 0.337nm or less has a more desirable distance between layers (d002), and 0.336nm or less is the most desirable. 50nm or more of microcrystal size (Lc) is more more desirable, and what is 100nm or more is the most desirable. Carbonaceous or the graphite particle which can distinguish the crystallinity of carbonaceous or a graphite particle also by the electrochemical capacity which used the lithium ion and which is used for this invention is made into the electric capacity by the half cell which made the charge-and-discharge rate 0.2 mA/cm², and it is desirable that they are 350 or more mAh/g more preferably 330 or more mAh/g. That is, a carbon hex-steel plane structure is the high crystallinity carbon material which progressed to some extent, and when a metal ion carries out an intercalation, it is especially desirable that it is the material which can form stage 1 structure of holding lithium 1 atom to the composition and carbon 6 atom which are expressed as C6Li.

[0012] When carbonaceous [before processing] or the crystallinity of a graphite particle is not so high, heat treatment which raises crystallinity anew after mechanical-energy processing can also be performed. Crystallinity is low, and if mechanical-energy processing is performed, the structure, therefore a trituration side will become comparatively isotropic, and it will become easy to obtain the processing roundish [wore] in the state where plane orientation is not progressing highly and where disorder remains in structure.

[0013] The high orientation graphite into which the hex-steel side was greatly grown up in plane orientation as a high crystallinity carbon material with which the carbon hex-steel plane structure progressed, and the isotropic high-density graphite gathered in the directions [particle / graphite / of high orientation] are mentioned. As a high orientation graphite, the natural graphite from Sri Lanka or a MADAKA scull and the artificial graphite of a high degree of graphitization of the so-called kish graphite part deposited as carbon of supersaturation from the fused iron are used suitably.

[0014] the natural graphite was published from Industrial Technical Pin center, large in Showa 49 -- it will be divided into a scale-like graphite (Flake Graphite), a flaky graphite (Crystalline (Vein) Graphite), and a soil graphite (Amorphous Graphite) by the character if the term of the graphite of **** and "particulate-matter process technical collection", and "HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES" of Noyes Publications publication are followed The flaky graphite

of a degree of graphitization is as the highest as 100%, subsequently it is 99.9% of a scale-like graphite, and a soil graphite is 28% and a low. The quality of a natural graphite becomes settled by the main places of production and the vein, it produces to Madagascar, China, Brazil, the Ukraine, Canada, etc., and a scale-like graphite (FlakeGraphite) mainly produces a flaky graphite (Crystalline (Vein) Graphite) to Sri Lanka. The soil graphite makes the Korean Peninsula, China, Mexico, etc. the main places of production. generally as for a soil graphite, for a low reason, purity is chosen from a scale-like graphite and a flaky graphite by the lowness of the degree of graphitization and the impure amount of resources etc. the top where particle size is small as what is finally used as a filler in this invention in these natural graphites -- ** -- it is desirable

[0015] As an artificial graphite, they are petroleum coke or coal pitch coke 1500-3000 degrees C It is heated and manufactured by the non-oxidizing atmosphere, it is temperature, it is in the state after final heat treatment, and all can be used if high orientation and high electrochemistry capacity are shown. As a size of the particle before processing, it is a median size and 10 micrometers [20 micrometers or more] or more 15 micrometers or more are 30 micrometers or more still more preferably more preferably.

[0016] Although there is especially no upper limit in the size of the particle before processing, it is a median size and 500 micrometers or less 250 micrometers or less are 200 micrometers or less especially preferably still more preferably more preferably 1mm or less preferably. The packing structure of a fine-particles particle is influenced by the size of a particle, the grade of a configuration and the interaction force between particles, etc. Apparent density gravity and a filling factor are used as an index which argues about a packing structure quantitatively. Apparent density gravity shows the mass per unit restoration volume, and is also called bulk density.

[0017]

Apparent density gravity = in the restoration volume this invention of the mass/fine particles of restoration fine particles, mechanical-energy processing is performed so that the median-size ratio before and behind 1.1 or more and processing may become one or less about the apparent-density-gravity ratio before and behind processing. Thus, carbonaceous or the graphite particle of restoration nature with high applying a mechanical energy and improving the restoration nature of carbonaceous or a graphite particle is because it is thought that the radius of circle is introduced into the particle shape.

[0018] The apparent-density-gravity ratio before and behind processing as used in the field of this invention is a tap density ratio before and behind processing which made tap density before processing the denominator and used tap density after processing as the molecule. Various formulas are proposed as a formula showing tap restoration behavior. As the example, the following formula and $\rho_n = A \cdot \exp(-k \cdot n)$ can be mentioned. Apparent density gravity [in / the end of restoration / in ρ] and ρ_n are / here, / the apparent density gravity at the time of n times restoration, and k and A are constants. The apparent density gravity (tap density) of this invention points out what considered that the apparent density gravity at the time of the 1000 times tap restoration to 20 cc cell ($\rho = 1000$) was final apparent-density-gravity ρ .

[0019] Moreover, the median-size ratio before and behind processing is a median-size ratio of the volume criteria particle size distribution which made the median size before processing the denominator and used the median size after processing as the molecule measured with the laser formula particle-size-distribution measurement machine. The measurement principle of laser formula particle-size measurement also equalizes the particle which has an anisotropy in a configuration isotropic, and the particle size distribution substantially converted as a sphere is obtained.

[0020] In order to raise the restoration nature of a fine-particles particle, the thing with sufficient being filled up with a smaller particle like inscribed in the opening made between particles is known. Therefore, although it is possible to process trituration etc. and to make particle size small to carbonaceous or a graphite particle, the restoration nature of the carbonaceous powder after the trituration processing for the crystal structure of carbonaceous or a graphite particle falls. On the other hand, the rate for which the opening of a packed bed accounts falls, so that there is much number (coordination number n) of a particle in contact with the one particle in a fine-particles particle group (view particle). That is, the size ratio of a particle and a composition ratio, i.e., a particle size distribution, are important for the factor which affects a filling factor.

[0021] However, it is the shape of the shape of a scale, and a scale, and a tabular, carbonaceous [before the processing which these examination is performed by the globular form particle group like a model, and is dealt with by this invention], or a graphite particle only controls a particle size distribution by the classification etc. as it is, and even if it tries with how to raise a filling factor, it cannot produce so much high restoration state. Generally, if a particle size distribution shifts to the diameter side of a granule on the whole, it must also be expectable that the coordination number increases and voidage of restoration nature improves as a fall and a result. However, it is in the inclination for restoration nature to get worse, so that a particle diameter will become small, if carbonaceous [of the shape of the shape of an actual scale and a scale and a tabular], or the particle diameter of a graphite particle and the relation of restoration nature is arranged. That is, restoration nature is falling, so that particle size becomes small. That is, it means that the increase in the coordination number to the extent that it expected had not taken place. The impalpable powder of the shape of a projection which can be called "a split", and "peeled and write" and "bending" is connected to the front face of carbonaceous or a graphite particle by a certain amount of intensity, and this is considered that these are decreasing the contact with a contiguity particle remarkably.

[0022] By examination of this invention persons, true density is almost equal, and by carbonaceous or a graphite particle also with an almost equal median size, it is checked that a value with high apparent density gravity (tap density) is shown, so that a configuration is spherical. That is, it is important to make the configuration of a particle roundish and to bring close to it spherically. If a particle shape approaches spherically, the restoration nature of fine particles will also improve greatly simultaneously. In addition, it photoed at a time SEM observation in a particle state or a Plastic-solid cross section, and one picture of thousands of particles distributed in liquid to shape analysis using the CCD camera, and the ratio of the settling

velocity in the inside of the flow formula particle image analysis which can compute the average configuration parameter, and liquid, a BET specific surface area, the sphere scaling-ratio surface area calculated from a particle size distribution, and both specific surface area etc. was used for it.

[0023] In this invention, the apparent density gravity of fine particles is adopted as the index of the degree of globular-form-izing for the above reason. When the restoration nature of the particulate matter after processing is going up compared with processing before, the result which the particle spheroidized can be considered by the used art. The apparent-density-gravity ratio before and behind processing is 1.7 or more still more preferably 1.4 or more more preferably 1.3 or more 1.1 or more.

[0024] Although it is desirable that it is 2.0 or less [0.5g /cc / or more] as for the apparent density gravity after processing, the desirable values differ according to a median size. When a median size is set to Bmum and B is 40 or less, it is desirable that the apparent density gravity measured to A value defined by the lower formula is size from A value.

[0025] When $A = -0.012 + 3.29 \times 10^{-2} \times B - 5.41 \times 10^{-4} \times B^2$ B is 40 or more, the thing 0.6g /cc] or more of apparent density gravity is desirable. In especially all median-size fields, it is more desirable that it is 0.65g/cc or more, and it is desirable that it is especially 0.7g/cc or more. Although an absolute value changes a little with measurement technique, it asks for apparent density gravity here by the tap method, and it is based on the formula of Kawakita.

[0026] The mechanical-energy processing as used in the field of this invention controls a configuration, and belongs to trituration processing in an engineering unit operation utilizable for the particle design of trituration, classification, mixture, a granulation, a surface treatment, a reaction, etc. at the same time it reduces grain size so that the median-size ratio of the powder particle before and behind processing may become one or less. Trituration applies the force to the matter, decreases the size, and points out adjusting the particle size of the matter, particle size distribution, and restoration nature. Trituration processing is classified according to the kind of force of joining the matter, and a processing gestalt. Here, the kind of force is divided roughly into four, the force (impulse force) struck and broken, the force (compressive force) to crush, the force (grinding force) to mash, and the force (shearing force) to shave off. On the other hand, a processing gestalt is divided roughly into two, the bulk crushing which generates a crack and is made to spread inside a particle, and the surface grinding cutting off the particle front face. Bulk crushing advances with impulse force, compressive force, and shearing force, and surface grinding advances with the grinding force and shearing force. Trituration is the processing with which the kind of force applied to the object ground [these] and the processing gestalt were combined by various ratios.

[0027] Although chemical reactions and cubical expansion, such as blasting, may be used in order to grind, as for a grinder etc., processing using a machinery is usually common. The trituration processing classified according to the combination of how to apply these force and a processing gestalt is properly used according to the purpose of the processing. The trituration processing used by this invention has the desirable processing to which the rate for which is not concerned with the existence of the bulk crushing on the way of advance of trituration, but surface treatment finally accounts is carried out highly. That is, although reduction in a median size cuts with the initial stage of trituration processing, after the stage advances to some extent, the processing to which the rate of change of a particle diameter becomes small, surface grinding advances conversely, and trituration advances from the front face of a processed material as the rough edge of the character is rounded off is desirable. Or weak surface grinding advances and the processing of grain size from which roundish [the particle shape changed and wore] is obtained is desirable with simultaneously regularity.

[0028] In examination of this invention persons, when bulk crushing was performed positively, restoration nature did not improve, it is only that grain size decreases and a particle shape was not able to observe a big change in a configuration, either. This is considered because carbonaceous or the graphite particle used by this invention has the gestalt of the shape of the shape of a scale, and a scale, and a tabular. The graphite material which may come to hand industrially is the polycrystalline substance. However, since it aligns in a certain specific direction and is easy to exist, the microcrystal in material has a remarkable anisotropy in various kinds of properties too. Dynamic intensity is also one of the properties in which an anisotropy appears, and carbonaceous [which has the gestalt of the shape of the shape of a scale and a scale and a tabular], or a graphite particle shows a cleavage plain-gauze cone property in parallel with a base. Therefore, in order to reduce a particle diameter in the processing which performs bulk crushing positively, being accompanied by the cleavage, it is difficult to introduce a radius of circle into a particle shape.

[0029] The median-size ratio before and behind processing has 1 or less and a desirable bird clapper. a granulation -- **** --
**** -- in a case, a median-size ratio becomes one or more, and apparent density gravity also rises However, returning to the state before the original processing in the process finally fabricated is expected enough, and the particulate matter by which the granulation was carried out does not have it. [desirable] Although it is important that surface grinding is performed in order to be able to take the angle of carbonaceous or a graphite particle and to introduce a radius of circle into a particle shape, selection of the equipment kind which for that processes, and ascertaining of the grindability force which the equipment has are important. It is that are selecting an equipment kind and the latter uses the limitation (trituration limitation) of the trituration force which exists for every equipment model according to the kind of trituration force of giving the former to a ground object.

[0030] It is clear that the equipment model in which trituration advances with shearing force about selection of an equipment kind is effective at examination of artificers. As equipment which advances surface grinding, the equipment which uses trituration media, such as a ball mill, and a vibration mill, a medium stirrer mill, first is desirable. From these models, it is thought that the grinding force and trituration based on ***** are performed, and trituration which takes an angle can be performed. It is desirable like [wet grinding] dry grinding. If a concrete device name is mentioned as an example, the vibration mill by the center-ized ** machine Company, a ball mill and the mechano mill by the Okada elaborate Company, the medium stirrer mill the dry type and both for wet, etc. are mentioned. [by Kurimoto /, Ltd. /, Ltd.] Next, the model by which the

compressive force resulting from the speed difference of the container and taper which rotate between the tapers attached in the interior of the rotating container and a container as equipment which can perform surface grinding because a processing object passes, and shearing force are applied to a processing object is desirable. It is thought that it could be roundish of improvement in the restoration nature of fine particles since shearing force was equipment added strongly, although these equipments are equipment for composite-izing two or more sorts of fine particles, and performing the surface treatment of fine particles originally, and the particle was able to be made roundish. If a concrete device name is mentioned as an example, theta KOMPOSA by **** Machining Place company, the mechano fusion system by Hosokawa Micron [CORP.] CORP., etc. are mentioned.

[0031] A trituration limitation is the lowest marginal field as a particle diameter to which the thing of the field of a particle diameter is pointed out and bulk crushing advances. That is, since a particle diameter becomes small, a probability of collision falls and the self-weight of a particle also becomes small, it is the thing of the particle-diameter field where big stress will not be generated in even if it collides, and bulk crushing will not advance. In this field, surface grinding is performed instead of bulk crushing, and the restoration nature of the fine particles after processing raises only restoration nature as a median size is not changed a lot. Although one trituration processing can also be performed in order to use this trituration limitation, it is desirable to feed into a processor again the trituration object which passed the processor. The equipment which furthermore contains the classifier style is also desirable. It is still more desirable from ensuring trituration of multiple times to connect a classifier style to a trituration processor and to circulate a processing object. It is 1 time or more, and the number of times of repeat processing is more desirable at 3 times or more, and especially its 4 times or more are desirable. A high-speed rotating type mill is a mechanical crusher which performs bulk crushing by originally combining impulse force, compressive force, and shearing force. Although desirable equipment conditions are conditions which press down impulse force and strengthen shearing force, it is repeating processing, and the particle-diameter field of a processing object reaches a trituration limitation peculiar to equipment, and surface grinding mainly comes to be performed. Or even if it uses the processor of a batch type and performs prolonged processing, the same effect can be acquired certainly and this is also still more desirable.

[0032] It found out that it was possible to advance surface grinding also with the processor designed focusing on advancing bulk crushing if only this invention persons use a trituration limitation as a result of examination, and it was possible wholeheartedly to obtain the processing object with which restoration nature was improved. It is desirable to use the high-speed rotating type mill which consists of Rota rotated at high speed and the stator prepared in the circumference as such processing. It is more desirable to press down the rotational frequency of Rota low and to operate so that impulse force furthermore may not be added greatly. Furthermore, it is desirable to use it, attaching the blade of a tabular in Rota, and to leave the crevice more than fixed in Rota and the gap of a stator so that it may be hard to generate impact crushing. If a concrete device name is mentioned as an example, the fine mill by Japanese Pneumatic Industrial company, the turbo mill by Turbo Industrial company, etc. are mentioned.

[0033] However, if the concept of a trituration limitation is used, no matter what kind [equipment] it may use, surface grinding will not advance and the processing roundish [wore on the angle] which improved will not necessarily be obtained. when having performed the processing which depends on a friction trituration type according to the term of the graphite of **** published from Industrial Technical Pin center, large in Showa 49, and "particulate-matter process technical collection", a graphite tends to become flat, and if fluid-energy type trituration performs, probably because friction of particles will increase, the angle of a particle was able to take -- description that the thing of a roundish configuration is obtained is However, with a fluid energy type grinder, the fine particles in which restoration nature increased were not able to be obtained in [which is the purpose particle diameter] 10-50micro as a result of examination of artificers. Since the fluid energy type grinder makes it the trituration principle to give a shock to a particle in the air current near acoustic velocity, this is considered because the trituration force was too strong.

[0034] As a result of this invention persons' advancing examination further, the mixed equipment which has specific structure found out that it was suitable as surface grinding equipment as equipment which can continue giving shearing force continuously to a processed material. As mixed equipment which has specific structure, two or more shape of a plow fixed to the interior by one shaft and the shaft and the paddle of ***** Have the processing room which changed the phase and have been arranged, and the internal surface is formed in cylindrical [which met the outermost line of rotation of a paddle], and makes the crevice the minimum. Two or more paddles are arranged by the shaft orientations of a shaft, and screw type crack **** which rotates at high speed can mention further the mixed equipment of structure installed in one step or multi-stage to an equipment internal surface. [one or more] A processed material receives the compressive force to a wall surface by rotation of a paddle at the same time it receives shearing force by the screw type disintegrator. Although the structure of giving shearing force and compressive force is originally a mixer, it has the structure corresponding to the surface grinding mechanism considered that this invention persons are desirable. If a concrete device name is mentioned as an example, the rhe DIGE mixer by Matsusaka Research Institute, the plowshare mixer made from Pacific Ocean machine **, etc. are mentioned.

[0035] It is desirable to perform heat treatment which raises crystallinity anew after the mechanical-energy processing above-mentioned [the true density of the carbonaceous powder before processing] when crystallinity is not so high at less than 2.25. It is good to perform 2000 degrees C or more of 2500 degrees C or more of heat treatments above 2800 degrees C preferably. As for carbonaceous [after processing of this invention], or the median size of a graphite particle, it is desirable preferably that there are 10-35 micrometers in the range of 15-25 micrometers still more preferably especially 10-50 micrometers 5-50 micrometers. The amount of fines of 10 micrometers or less is a volume criteria particle size distribution, is 25% or less, and is 12% or less still more preferably 14% or less still more preferably 17% or less preferably. The BET adsorption method

specific surface area of the graphite particle after processing is below 25.0m²/g more than 0.5m²/g, and is below 5.0m²/g more than 3.5m²/g still more preferably below 7.0m²/g more than 3.0m²/g more preferably [more than 2.0m²/g / below 10.0m²/g] preferably. As a method of aiming at coexistence of a grain particle diameter and a BET specific surface area, there is control of the specific surface area by classification operation. By performing fines removal by classification operation, specific surface area can be decreased effectively. Moreover, in the Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light, it is desirable in the range of 1580-1620cm⁻¹ that intensity-ratio $R=I_B/I_A$ of Peak PB (peak intensity I_B) is [the full width at half maximum of the or more 0.0 range of 0.5 or less and 1580-1620cm⁻¹] one or less [26cm⁻¹ -] at Peak PA (peak intensity I_A) and the range of 1350-1370cm⁻¹. Moreover, as for the intensity ratio R of a Raman spectrum, 0.4 or less are more desirable, and 0.3 or less are the most desirable. As for the full width at half maximum of the range of 1580-1620cm⁻¹, one or less [25cm⁻¹ -] is more desirable, and one or less [24cm⁻¹ -] is the most desirable. Moreover, as for the degree of mean-circle form for all particles (by the ratio which used the boundary length of a granular-structure product equivalent circle as the molecule, and made the denominator the boundary length of the picturized particle projection image, it is set to 1, so that a particle image is close to a perfect circle, and it becomes such a small value that it is carrying out convexo-concave one or a particle image is long and slender), what becomes 0.940 or more is desirable. Furthermore, that whose degree of 15-micrometer limit mean-circle type which added the limit based on the particle size distribution by the projected area diameter so that it might be aimed only at the particle of 15 micrometers or more of median sizes is 0.850 or more is more desirable. In addition, it is the diameter with the projected area as the picturized particle image with the same projected area diameter of a circle (considerable circle), and circularity is the ratio which used the boundary length of a considerable circle as the molecule, and made the denominator the boundary length of the picturized particle projection image.

[0036] After mixing with the organic compound which carbonizes carbonaceous [after the aforementioned processing], or a graphite particle according to a baking process, the double layer-structure carbon material in this invention baked-carbon-izes this organic compound, and is obtained. As an organic compound mixed with carbonaceous or a graphite particle, first as the organic substance which advances carbonization by the liquid phase Coal system heavy oil, such as a coal tar pitch from a soft pitch to a hard pitch, and a coal liquid, Petroleum system heavy oil, such as naphtha tar division-into-equal-parts solution system heavy oil which carries out a byproduction at the time of pyrolysis of direct-current system heavy oil, such as an asphaltene, a crude oil, naphtha, etc., Heat treatment pitches, such as an ethylene tar pitch obtained by heat-treating decomposition system heavy oil, FCC decantation oil, and the Ashland pitch, etc. can be used. Furthermore, matter, such as sulfur ring compounds, such as nitrogen ring compounds, such as aromatic hydrocarbons, such as substitution phenol resin, such as vinyl system macromolecules [, such as a polyvinyl chloride a polyvinyl acetate, a polyvinyl butyral and polyvinyl alcohol,], 3-methyl phenol formaldehyde resin, 3, and 5-dimethylphenol formaldehyde resin, an acenaphthylene, a deca cyclene, and an anthracene, a phenazine, and an acridine, and a thiophene, is raised. Moreover, a thermosetting resin raw material like thermosetting resin, such as aromatic system polymer, such as chain-like vinyl resin, such as naturally-occurring polymers, such as a cellulose, a polyvinylidene chloride, and a polyacrylonitrile, and a polyphenylene, a furfuryl alcohol resin, phenol-formaldehyde resin, and an imido resin, or furfuryl alcohol as the organic substance which advances carbonization etc. is raised with solid phase. Suitably, by choosing a solvent and carrying out dissolution dilution, these organic substance is made to adhere to the front face of a powder particle, and can be used if needed.

[0037] Although the carbonaceous powder of the double layer structure which made the surface of a carbonaceous object form in the front face of a powder particle finally by usually heating what mixed the organic compound with carbonaceous [this] or the graphite particle in the invention in this application, obtaining an intermediate product, carbonization-calcinating and grinding after that is obtained The rate of the carbonaceous object of the organic compound origin in the carbonaceous powder of a double layer structure is adjusted so that it may become [50 or less % of the weight] 2 % of the weight or more 10 or less % of the weight preferably especially 1% of the weight or more 15 or less % of the weight still more preferably 0.5% of the weight or more 25 or less % of the weight 0.1% of the weight or more.

[0038] The manufacturing process for on the other hand obtaining the double layer carbonaceous object which the invention in this application requires is divided into the following four processes.

The process which mixes an organic compound with the 1st process carbonaceous or a graphite particle using a mixer, a kneading machine, etc. of various marketing of a solvent if needed, and obtains mixture.

The process which obtains the intermediate product which heated stirring the aforementioned mixture if needed [2nd process], and removed the solvent.

[0039] The process which heats the 3rd process aforementioned mixture or an intermediate product at 500 degrees C or more 3000 degrees C or less under nitrogen gas, carbon dioxide gas, argon gas inert gas atmosphere, or a non-oxidizing atmosphere, and obtains the carbonization matter.

[0040] The process which carries out [processing / classification / trituration, a crack,] fine-particles processing of the 4th process aforementioned carbonization matter if needed. These the in-process 2nd process and, and the 4th process can be skipped depending on the case, and the 4th process may be performed before the 3rd process.

[0041] Moreover, as heat-treatment conditions for the 3rd process, heat history temperature conditions are important. Although the temperature minimum changes a little also with the kind of organic compound, and its heat histories, it is 500 degrees C or more usually 900 degrees C or more still more preferably 700 degrees C or more preferably. On the other hand, upper limit temperature can be raised to the temperature which does not have the structure order exceeding the crystal structure of carbonaceous or a graphite particle fundamentally. Therefore, as upper limit temperature of heat treatment, 3000 degrees C 2500 degrees C or less] or less 2800 degrees C or less are usually 1500 degrees C or less especially preferably still more

preferably preferably. In such heat treatment conditions, a programming rate, a cooling rate, heat treatment time, etc. can be arbitrarily set up according to the purpose. Moreover, after heat-treating in a low-temperature field comparatively, a temperature up can also be carried out to predetermined temperature. In addition, one set or two or more sets are sufficient as the reaction machine used for this process also at a batch process or continuous system again.

[0042] 5-70 micrometers of 10-40 micrometers of volume criteria median sizes of the double layer-structure carbon material of this invention are 15-30 micrometers especially preferably preferably. Preferably the specific surface area measured using the BET adsorption method of double layer-structure ***** by the invention in this application 1-10m²/g. Furthermore, it is preferably desirable 1-4m²/g and to go into the range of 1-3m²/g preferably especially. Again the double layer-structure carbonaceous object of the invention in this application In the diffraction diagram of the Raman spectrum analysis using the Ar-ion-laser light of wavelength 5145cm⁻¹, and the X-ray wide angle diffraction which made CuK alpha rays the line source, it is desirable not to exceed the degree of crystallinity of the carbonaceous or the graphite particle used as a nucleus. In addition, unless it refuses especially, a spectrum and a peak are the Raman spectra by the following conditions. That is, it is Peak PB (peak intensity IB) at the range of 1580-1620cm⁻¹ in Peak PA (peak intensity IA) and the range of 1350-1370cm⁻¹. As a concrete numeric value, it depends 1.0 or less 0.01 or more preferably, and is 0.1 or more and 0.6 or less still more preferably 0.8 or less 0.05 or more preferably. Moreover, although apparent density gravity improves further rather than the nucleus graphite material used by carbon covering, it is desirable to control in the range of 0.7 to 1.2 g/cc. As for the degree of mean-circle form for all particles, what becomes large is more desirable than 0.940 before the formation of a double layer structure. Furthermore, what becomes larger [the degree of 15 micrometer limit mean-circle type which added the limit based on the particle size distribution by the projected area diameter so that it might be aimed only at the particle of 15 micrometers or more of median sizes] than 0.850 before the formation of a double layer structure is more desirable. It has the effect which double layer-structure-ization improves further the apparent density gravity of the mechanical-energy processing object used as a nucleus, and introduces the further radius of circle into the configuration.

[0043] The electrode for non-drainage system rechargeable batteries of this invention adds a binder, a solvent, etc. to carbonaceous [after processing], or a graphite particle, makes them the shape of a slurry, and uses a slurry as an electrode by applying and drying at the substrate of metal charge collectors, such as copper foil. Moreover, this electrode material can also be fabricated by methods, such as roll forming and compression molding, in the configuration of an electrode as it is. A solvent is received as a binder which can be used for the above-mentioned purpose. Stable polyethylene, Polypropylene, a polyethylene terephthalate, an aromatic polyamide, Resin system macromolecules, such as a cellulose, styrene-butadiene rubber, polyisoprene rubber, Rubber-like macromolecules, such as butadiene rubber and ethylene-propylene rubber, a styrene butadiene styrene block copolymer, The hydrogenation object, a styrene ethylene Butadiene Styrene, a styrene isoprene styrene block copolymer, Thermoplastic-elastomer-like macromolecules, such as the hydrogenation object, a syndiotactic 12-polybutadiene, Elasticity resin-like macromolecules, such as an ethylene vinylacetate copolymer, and a propylene, a-olefin (carbon numbers 2-12) copolymer, The macromolecule constituent which has the ion conductivity of fluorine system macromolecules, such as a polyvinylidene fluoride, a polytetrafluoroethylene, and a polytetrafluoroethylene ethylene copolymer, alkali-metal ion, especially a lithium ion is mentioned. As a macromolecule which has the above-mentioned ion conductivity Polyether system high molecular compounds, such as a polyethylene oxide and a polypropylene oxide, The bridge formation withers-height molecule of a polyether compound, a polyepichlorohydrin, poly force FAZEN, A polysiloxane, a polyvinyl pyrrolidone, poly vinylidene carbonate, The system which compounded lithium salt or the alkali-metal salt which makes a lithium a subject with high molecular compounds, such as a polyacrylonitrile Or the system which blended with this the organic compound which has high dielectric constants, such as a propylene carbonate, an ethylene carbonate, and g-butyrolactone, and the organic compound of hypoviscosity, such as straight chain-like carbonate, can be used. 10 to 5 or more S/cm of ion conductivity in such a room temperature of an ion conductivity macromolecule constituent are 10 to 3 or more S/cm more preferably.

[0044] Various kinds of gestalten can be taken as a mixed form of the carbonaceous object used for this invention, and the above-mentioned binder. That is, the gestalt which both particle mixed, the gestalt mixed in the form where a fibrous binder becomes entangled with the particle of a carbonaceous object, or the gestalt with which the layer of a binder adhered to the particle front face of a carbonaceous object is mentioned. The mixed rate of a carbonaceous object and the above-mentioned binder is 0.5 - 10 % of the weight more preferably 0.1 to 30% of the weight to a carbonaceous object. When the binder of the amount beyond this is added, the internal resistance of an electrode becomes large and is inferior to the binding property of a charge collector and carbonaceous fine particles in the amount not more than this preferably.

[0045] The capacity per unit volume of a cell can be pulled out ** size by making more greatly than 1.2 or less into 1.6 density (it being called plate density below) of the active material layer on the electrode fabricated by methods, such as roll forming and compression molding, at this time, without spoiling efficient electric discharge and a low-temperature property by carrying out to 1.5 or less [1.3 or more] more preferably. Thus, the cell which constituted the metal chalcogenide type positive electrode and carbonate system solvent the created negative electrode and for the lithium ion batteries usually used combining the organic electrolytic solution made into a subject should have a large capacity, the irreversible capacity accepted in an initial cycle should be small, the shelf life and reliability of a cell in the neglect under an elevated temperature should be high, and it should excel in the efficient electric discharge property and the electric discharge property in low temperature extremely. However, about selection of a required member, restrictions are not prepared at all on cell composition, such as a positive electrode and the electrolytic solution.

[0046]

[Example] Next, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited at all by these examples.

(Measuring method)

(1) About one cc of 2vol% solution of polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate was used for the volume criteria mean-particle-diameter surfactant, this was beforehand mixed to carbonaceous powder, and the volume criteria mean particle diameter (median size) was measured by making ion exchange water into a dispersion medium after an appropriate time with the laser diffraction formula particle-size-distribution plan "LA-700" by Horiba, Ltd.

[0047] (2) Apparent density gravity (tap density)

After using the screen of 300 micrometers of openings, dropping fine particles in the 20 cc tapping cell and filling up with a cell to the limit, to the screen which a sample penetrates using the Seishin Enterprise Milling volume density measuring instrument "tap DIN sir KYT-3000", tapping which is 10mm of stroke length was performed 1000 times, and the apparent density gravity at that time was measured to it.

(3) BET specific surface area measurement Ohkurariken CO., LTD. make -- AMS-8000 -- using -- as predrying -- 350 degrees C After heating and pouring nitrogen gas for 15 minutes, it measured by the one BET method by nitrogen gas adsorption.

[0048] (4) 0.1% solution of true-density measurement surfactants was used, and it measured by the liquid phase substitution method by the pycnometer.

(5) To the X diffraction sample, about 15% of X-ray standard high-purity-silicon powder was added, it mixed, the sample cell was stuffed, and the CuK alpha rays monochrome-ized with the graphite monochromator were made into the line source, and by the reflective formula differential-gear RAKUTO meter method, the wide angle X diffraction curve was measured and it asked for the distance between layers (d002), and microcrystal size (Lc) using the **** method.

[0049] (6) the Raman assay-date book -- a spectrum -- shrine make -- the Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light with a wavelength of 514.5nm using NR-1800 -- setting -- the intensity IA of the peak PA of a near [1580cm-1], and the intensity IB of the peak PB of the range of 1360cm-1 -- measuring -- the ratio of the intensity -- the full width at half maximum of R=IB/IA and a near [1580cm-1] was measured It measured by rotating a cell in a field perpendicular to a laser beam, having filled up the cell with the thing of a powder state by natural fall, and irradiating a laser beam on the sample front face in a cell in manufacture of a sample.

[0050] (7) The flow formula particle image analysis apparatus "FPIA-1000" by the measurement **** medical use electronic company of circularity was used, and measurement of the particle size distribution by the projected area diameter and calculation of circularity were performed. Ion exchange water was used for the dispersion medium, and polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate was used for the surfactant. First, after asking for the degree of mean-circle form to all particles, the degree of 15-micrometer limit mean-circle type was computed by having added the limit based on the particle size distribution by the projected area diameter, so that it might be aimed only at the particle of 15 micrometers or more of median sizes. In addition, it is the diameter with the projected area as the picturized particle image with the same projected area diameter of a circle (considerable circle), and circularity is the ratio which used the boundary length of a considerable circle as the molecule, and made the denominator the boundary length of the picturized particle projection image.

[0051] (8) What added the dimethylacetamide solution of a polyvinylidene fluoride (PVdF) to creation electrode-material sample 5g of eight to electric capacity measurement 1 half cell by the half cell 10% of the weight by solid-content conversion was stirred, and the slurry was obtained. This slurry was applied on copper foil by the doctor blade method, and predrying was performed at 80 degrees C. After making it stuck by pressure so that plate density may furthermore become 1.3g [/cc] order, it pierced with a diameter of 15.4mm in the shape of a disk, reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C, and it considered as the electrode. After an appropriate time, after an appropriate time, the coin cell which the electrode and the lithium metal electrode were made to counter focusing on the separator into which the electrolytic solution was infiltrated was created, and the charge and discharge test was performed. What dissolved the lithium perchlorate in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate by the ratio of the weight ratio 1:1 at a rate of 1.5 mols/l. as the electrolytic solution was used.

[0052] 8-2) The measurement charge and discharge test of electric capacity set current value of 0.2mA and high charge-and-discharge speed to 7mA for the current value of low charge-and-discharge speed, it charged until the potential difference between two electrodes was set to 0V, respectively, and it discharged until it was set to 1.5V. The service capacity of 5 cycle eye was used for the electric capacity which measures carbonaceous degree of crystallinity. 0. The ratio which used capacity in 0.7mA as the molecule for the capacity in 2 mA at the denominator was made into the index of quick charge/discharge capability. In addition, the non-pressed plate was used for comparison of degree of crystallinity, and the plate after press processing was used for evaluation after mechanical-energy processing.

[0053] (Selection of the raw material before processing) The raw material before trituration was chosen with X diffraction measurement, a Raman spectroscopy, and electrochemical capacity. Consequently, two sorts of Sri Lanka natural graphites from which two sorts of petroleum system artificial graphites from which particle size differs, and particle size differ were chosen. The raw material used for examination was arranged in the attached table 1.

[0054] (Mechanical-energy processing)

1) Use the pot mill for research by the example 1 center-ized ** machine Company, and be in a 3.6l. cylindrical trituration pot. 0.5kg of the stainless steel balls with a diameter of 5mm and the natural-graphite powder A which are trituration media were thrown in, and trituration processing was performed by 80rpm for 24 hours. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.

2) Use the phi 200 type batch-type dry type stirrer mill by example 2 Kurimoto [, Ltd.], Ltd. Alumina balls with a diameter of 2mm which is trituration media, and artificial-graphite powder B0.3kg were supplied, and trituration processing was performed for 25 minutes by 480rpm. the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.19 and 1580cm-1] was 22.2cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.

- [0055] 3) The T-400 type turbo mill (4J type) by the Example 3 turbo industrial company was used, the rotor was rotated by 3600rpm, and it ground by supplying a processing object by 150 kg/hr in a screw feeder. The particle size of the collected trituration object was not changing a lot. Choke crushing of a trituration object was performed in order to perform surface grinding using the trituration limitation. A total of four processings was performed to the same processing object. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- [0056] 4) M20 type rhe DIGE mixer (20l. of content volume) by the Example 4 pine baud company was used, 4.0kg of natural-graphite powder B was thrown in, the paddle for churning was rotated by 3000rpm, and 230rpm and the chopper for a crack were agitated for 150 minutes. the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.22 and 1580cm-1] was 21.3cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 5) The FKM-130D type rhe DIGE mixer (130l. of content volume) by the Example 5 pine baud company was used, 50kg of artificial-graphite powder B was thrown in, the paddle for churning was rotated by 3600rpm, and 140rpm and the chopper for a crack were agitated for 30 minutes. the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.25 and 1580cm-1] was 21.8cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.
- [0057] 6) It agitated for 60 minutes from the same equipment conditions as example 6 example 5, and the raw material. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 7) It agitated for 150 minutes from the same equipment conditions as example 7 example 5, and the raw material. the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.29 and 1580cm-1] was 22.4cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 8) The processing object obtained in the example 3 was agitated for 90 minutes from the same equipment conditions as example 8 example 5, and the raw material. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- [0058] 9) an example -- the AM[by 9 Hosokawa Micron / CORP. / CORP.]-80 female-mold mechano fusion system (diameter of 800mm of a pulverization chamber) was used, 7kg of artificial-graphite powder A was thrown in, the pulverization chamber was rotated by 500rpm, and it operated for 30 minutes the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.35 and 1580cm-1] was 23.5cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 10) an example -- the AM[by 10 Hosokawa Micron / CORP. / CORP.]-80 female-mold mechano fusion system (diameter of 800mm of a pulverization chamber) was used, 7kg of artificial-graphite powder A was thrown in, the pulverization chamber was rotated by 500rpm, and it operated for 30 minutes the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.27 and 1580cm-1] was 22.3cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.
- [0059] 11) an example 11 -- the AM[by Hosokawa Micron / CORP. / CORP.]-20FS type mechano fusion system (diameter of 200mm of a pulverization chamber) was used, 1kg of ceramic balls with 30g and a diameter of 0.5mm was thrown in for the artificial-graphite powder B, the pulverization chamber was rotated by 450rpm, and it operated for 30 minutes the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.49 and 1580cm-1] was 25.8cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 12) The make theta composer (content volume 50L) by the example 12 **** machining place company is used, 10kg of artificial graphites B is supplied, the vessel was rotated by 20rpm, the rotor was rotated by 400rpm, and it operated for 30 minutes. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- [0060] 13) 4kg of processing objects and petroleum system tar 1kg obtained in the example 13 example 2 were mixed by the batch-type kneader who has a sigma type blade. then, nitrogen atmosphere -- up to 700 degrees C -- a temperature up -- carrying out -- detarring processing -- carrying out -- after an appropriate time -- 1200 degrees C up to -- it heat-treated The obtained heat treatment object was cracked in the pin mill, classification processing was performed and, finally the double layer-structure carbonaceous object particle was obtained in order to remove coarse grain. A result is shown in an attached table 4 and Table 5.
- 14) The same processing as an example 13 was performed using the processing object obtained in the example 14 example 3. A result is shown in an attached table 4 and Table 5.
- [0061] 15) The same processing as an example 13 was performed using the processing object obtained in the example 15 example 4. A result is shown in an attached table 4 and Table 5.
- 16) 3kg of processing objects and petroleum system tar 7kg obtained in the example 16 example 5 were mixed by the batch-type kneader who has a sigma type blade. then, nitrogen atmosphere -- up to 700 degrees C -- a temperature up -- carrying out -- detarring processing -- carrying out -- after an appropriate time -- 1200 degrees C up to -- it heat-treated The obtained heat treatment object was cracked in the pin mill, classification processing was performed and, finally the double layer-structure carbonaceous object particle was obtained in order to remove coarse grain. A result is shown in an attached table 4 and Table 5.
- [0062] 17) comparison -- KTMby example 1 Kawasaki Heavy Industries [Ltd.], Ltd.OZ type creep TRON was used, the artificial-graphite powder A was supplied by 17 kg/hr, the rotor was rotated by 9000rpm, and it operated A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 18) the example 2 of comparison -- the FM[by the Japanese pneumatic industrial company]-300S type fine mill was used, the artificial-graphite powder A was supplied by 40 kg/hr, the rotor was rotated by 3000rpm, and it operated A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- [0063] 19) The T-400 type turbo mill (4J type) by the Example of Comparison 3 turbo industrial company was used, the rotor was rotated by 3600rpm, and it ground by supplying a processing object by 150 kg/hr in a screw feeder. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.
- 20) The ACM PARUPE riser by example of comparison 4 Hosokawa Micron [CORP.] CORP. 10 type was used, the artificial-graphite powder B was supplied by 50 kg/hr, and it processed by rotating trituration feather by 7000rpm. A result is

shown in an attached table 2 and Table 3.

[0064] 21) INM[by example of comparison 5 Hosokawa Micron / CORP. / CORP.]-30 type INOMAIZA was used, the artificial-graphite powder B was supplied by 190 kg/hr, and it processed by rotating trituration feather by 5000rpm. A result is shown in an attached table 2 and Table 3.

22) example of comparison 6 Japan pneumatic -- the IDS[by the industrial company]-2UR type collision board type jet mill was used, and it ground by supplying the artificial-graphite powder B by 30 kg/hr the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.81 and 1580cm-1] was 28.2cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.

23) example of comparison 7 Hosokawa Micron [CORP.] CORP. make -- counter jet mill 200AFG (it grinds by contact of a fluid bed formula, powder, and powder) was used, and it ground by supplying the artificial-graphite powder A by 75 kg/hr the ratio of Raman spectrum intensity -- the full width at half maximum of the R value of a near [0.67 and 1580cm-1] was 26.5cm-1 The result of others is shown in an attached table 2 and Table 3.

[0065]

[Table 1]

	d (002)	Lc (002)	真密度	メジアン径	電気容量
	nm	nm	g/cc	μm	mAh/g
天然黒鉛A	0.336	>100	2.27	120	353
天然黒鉛B	0.336	>100	2.27	13.9	355
人造黒鉛A	0.336	>100	2.26	36.3	347
人造黒鉛B	0.336	>100	2.26	25.7	350

→ this density → median diameter → electric capacity

Raw Materials

natural G
acty G

[0066]

[Table 2]

	装置の種類	装置名	処理時間	原料	バッチ径 mm	平均円形度 μm	平均円形度 μm	タップ密度 g/cc
				処理物				
実施例 1	回転ミル	試験研究用ポットミル	24時間	天然黒鉛A	120.0	0.937	0.862	0.88
実施例 2	媒体攪拌ミル	φ200型媒体攪拌ミル	25分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 3	高速回転式ミル	ターボミルT-400	4回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 4	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(M20)	150分	天然黒鉛B	13.9	0.938	0.863	0.57
実施例 5	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	30分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 6	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	60分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 7	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	150分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 8	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	90分	実施例3処理	22.3	0.940	0.860	0.57
実施例 9	表面改質装置	ハルフェージングシステム-80F	30分	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830	0.50
実施例 10	表面改質装置	ハルフェージングシステム-80F	30分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 11	表面改質装置	ハルフェージングシステム-20FS/ボール使用	30分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
実施例 12	表面改質装置	シートコンポーザ	30分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
比較例 1	高速回転式ミル	クリプトロンKTM0Z	1回通過	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830	0.50
比較例 2	高速回転式ミル	ファイナルFM-300S	1回通過	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830	0.50
比較例 3	高速回転式ミル	ターボミルT-400	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
比較例 4	高速回転式ミル	ACMパルバライザ10型	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
比較例 5	高速回転式ミル	イノマイザーINM-30型	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41
比較例 6	流体エネルギーミル	衝突板式ジェットミルIDS-2UR	1回通過	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830	0.50
比較例 7	流体エネルギーミル	流動層式ジェットミル200AFG	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843	0.41

[0067]

[Table 3]

	処理後					処理後/処理前の比率					放電容量		
	粒子径	比表面積	タップ密度	A値	平均円形度	粒子径	タップ密度	0.2mA	0.7mA	レート比	0.2mA	0.7mA	レート比
	μm	m^2/g	g/cc	—	制約無し	制約有り	—	mAh/g	mAh/g	—	mAh/g	mAh/g	—
実施例1	38.2	24.5	0.97	0.46	0.942	0.882	0.3	1.10	335	155	0.46		
実施例2	25.5	19.1	0.60	0.48	0.941	0.873	1.0	1.46	332	158	0.48		
実施例3	22.3	4.8	0.57	0.45	0.940	0.862	0.9	1.39	333	162	0.49		
実施例4	12.9	8.7	0.66	0.32	0.941	0.883	0.9	1.16	335	170	0.51		
実施例5	24.9	4.5	0.79	0.47	0.941	0.882	1.0	1.93	330	168	0.51		
実施例6	24.7	4.7	0.82	0.47	0.941	0.882	1.0	2.00	330	172	0.52		
実施例7	24.3	4.7	0.85	0.47	0.943	0.893	0.9	2.07	329	172	0.52		
実施例8	21.0	4.6	0.73	0.44	0.942	0.871	0.9	1.28	329	173	0.53		
実施例9	23.1	7.8	0.89	0.46	0.943	0.880	0.6	1.77	332	175	0.53		
実施例10	19.4	6.4	0.80	0.42	0.942	0.883	0.8	1.95	328	168	0.51		
実施例11	10.7	18.0	0.68	0.28	0.943	0.872	0.4	1.66	325	172	0.53		
実施例12	21.0	5.5	0.85	0.44	0.942	0.882	0.8	2.07	330	172	0.52		
比較例1	20.4	5.5	0.32	0.43	0.918	0.832	0.6	0.63	330	130	0.39		
比較例2	15.7	6.3	0.34	0.37	0.918	0.834	0.4	0.67	328	132	0.40		
比較例3	22.0	5.0	0.40	0.45	0.919	0.841	0.9	0.98	328	129	0.39		
比較例4	19.3	6.2	0.38	0.42	0.919	0.839	0.8	0.92	330	128	0.39		
比較例5	15.7	6.7	0.36	0.37	0.916	0.841	0.6	0.88	328	130	0.40		
比較例6	17.5	6.1	0.23	0.40	0.916	0.835	0.5	0.46	327	125	0.38		
比較例7	19.5	6.2	0.26	0.42	0.916	0.840	0.8	0.63	325	122	0.38		

[0068]

[Table 4]

	力学的 エネルギー 処理	多相処理前					有機物焼成 比率	多相化後				
		粒子径	SA	タップ密度	平均円形度			粒子径	SA	タップ密度	平均円形度	
		μm	m^2/g	g/cc	制約無し	制約有り	wt %	μm	m^2/g	g/cc	制約無し	制約有り
実施例13	実施例2	25.5	19.1	0.60	0.941	0.873	5.5	28.5	8.90	0.87	0.945	0.904
実施例14	実施例3	22.3	4.8	0.57	0.940	0.862	5.3	27.5	2.52	0.77	0.944	0.882
実施例15	実施例4	12.9	8.7	0.66	0.941	0.883	4.5	17.0	4.20	0.90	0.945	0.909
実施例16	実施例5	24.9	4.5	0.64	0.941	0.882	29.0	29.0	3.00	0.89	0.945	0.896

[0069]

[Table 5]

	放電容量			
	ランダムR	0.2mA	0.7mA	レート比
		mAh/g	mAh/g	—
実施例13	0.14	330	170	0.5151515
実施例14	0.15	329	172	0.5227964
実施例15	0.17	332	175	0.5271084
実施例16	0.40	310	149	0.4806452

[0070]

[Effect of the Invention] Thus, the cell which constituted the metal chalcogenide type positive electrode and carbonate system solvent the negative electrode obtained by this invention and for the lithium ion batteries usually used combining the organic electrolytic solution made into a subject should have a large capacity, the irreversible capacity accepted in an initial cycle should be small, the shelf life and reliability of a cell in the neglect under an elevated temperature should be high, and it should excel in the efficient electric discharge property and the electric discharge property in low temperature extremely.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode for non-drainage system rechargeable batteries characterized by including carbonaceous [which performed mechanical-energy processing so that the median-size ratio before and behind 1.1 or more and processing might become one or less about the apparent-density-gravity ratio before and behind processing], or a graphite particle.

[Claim 2] The electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 1 to which distance between layers of carbonaceous [before processing] or a graphite particle (d002) is characterized by 0.34nm or less and microcrystal size (Lc) being [30nm or more and true density] 2.25g/cc or more.

[Claim 3] The electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 1 or 2 which the R value whose BET adsorption method specific surface area carbonaceous [after processing] or the median size of a graphite particle is 5-50 micrometers, and is the peak intensity ratio of 1360cm⁻¹ to the peak intensity of 1580cm⁻¹ in below 25m²/g and an Ar-ion-laser Raman spectrum is 0.5 or less, and is characterized by for the 1580cm⁻¹ full width at half maximum being one or less [26cm⁻¹], and apparent density gravity being 0.5g/cc or more.

[Claim 4] The electrode for non-drainage system rechargeable batteries characterized by including the double layer-structure carbon material which carbonized this organic compound after mixing carbonaceous [after processing according to claim 1 to 3], or a graphite particle with an organic compound.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-334915

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 B
31/04	1 0 1	31/04 1 0 1 B
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04 A
10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-141501

(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 山口 祥司

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 西岡 圭子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用電極

(57) 【要約】

【課題】 材料の電極充填性が高く、高エネルギー密度であり、且つ急速充放電性に優れた非水系二次電池用電極を提供する。

【解決手段】 処理前後の見かけ密度比を1.1以上、処理前後のメジアン径比が1以下となるように力学的エネルギー処理を行った炭素質あるいは黒鉛質粉末を含むことを特徴とする非水系二次電池用電極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理前後の見かけ密度比を1.1以上、処理前後のメジアン径比が1以下となるように力学的エネルギー処理を行った炭素質あるいは黒鉛質粒子を含むことを特徴とする非水系二次電池用電極。

【請求項2】 処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子の層間距離(d002)が0.34nm以下、結晶子サイズ(Lc)が30nm以上、真密度が2.25g/cc以上であることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池用電極。

【請求項3】 処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子のメジアン径が、5~50μmであり、BET法比表面積が、25m²/g以下、アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度比であるR値が0.5以下であつた1580cm⁻¹ピークの半値幅が26cm⁻¹以下、見かけ密度が0.5g/cc以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池用電極。

【請求項4】 請求項1~3記載の処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子を有機化合物と混合した後に、該有機化合物を炭素化した複層構造炭素材料を含むことを特徴とする非水系二次電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛質粒子を使用した非水系二次電池用電極に関する。更に詳しくは、高容量で、良好な急速充放電性を有する非水系二次電池用電極に関する。

【0002】

【従来技術】近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要となってきた。特にニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高い、リチウム二次電池が注目されてきている。その負極材料として、はじめリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返す内に樹脂状(デンドライト状)にリチウムが析出し、セパレーターを貫通して正極まで達し、両極を短絡してしまう可能性があることが判明した。そのため、金属電極に変わってデンドライトの発生を防止できる炭素系の材料が着目されてきている。

【0003】炭素系材料を使用した非水電解液二次電池としては、結晶化度の低い難黒鉛性炭素材料を負極材料に採用した電池が、まず上市された。続いて結晶化度の高い黒鉛類を用いた電池が上市され、現在に至っている。黒鉛の電気容量は、372mAh/gと理論上最大であり、電解液の選択を適切に行えば、高い充放電容量の電池を得ることができる。さらに特開平4-171677号公報に示されるような、複層構造を有する炭素質物を用いることも検討されている。これは、結晶性が高い黒鉛の長所(高容量かつ不可逆容量が小さい)と短所

(プロピレンカーボネート系電解液を分解する)および結晶化度の低い炭素質物の長所(電解液との安定性に優れる)と短所(不可逆容量が大きい)を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えに基づく。

【0004】黒鉛類(黒鉛及び黒鉛を含む複層炭素質物)は、難黒鉛性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。従って、これら黒鉛類の炭素材料を用いて負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池の体積エネルギー密度を高めることができる。黒鉛系粉末で負極を構成する場合、粉末とバインダーを混合し、分散媒を加えたスラリーを作成し、これを集電体である金属箔に塗布し、その後、分散媒を乾燥する方法が一般的に用いられている。この際、粉末の集電体への圧着と電極の極板厚みの均一化、極板容量の向上を目的として、更に圧縮成型を掛ける工程を設けるのが一般的である。この圧縮工程により、負極の極板密度は向上し、電池の体積あたりのエネルギー密度は、更に向上する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高結晶性であり、工業的にも入手可能な黒鉛材料は、一般的にその粒子形状が鱗片状、鱗状、板状である。これら黒鉛質粒子を上記極板製造工程を経て、極板化すると、極板密度は圧縮度に応じて上昇するが、一方で粒子間隙が十分に確保されないため、リチウムイオンの移動が妨げられ、電池としての急速充放電性が低下してしまうという問題があった。更に、板状の黒鉛質粒子を、電極として成形した場合、スラリーの塗布工程、極板の圧縮工程の影響により、粉体の板面は、高い確率で電極極板面と平行に配列される。従って、個々の粉体粒子を構成している黒鉛結晶子のエッジ面は、比較的高い確率で、電極面と垂直な位置関係に成形される。この様な極板状態で充放電を行うと、正負極間を移動し、黒鉛に挿入・脱離されるリチウムイオンは、一旦粉体表面を回り込む必要があり、電解液中でのイオンの移動効率という点で著しく不利であるという問題もあった。更に、成形後の電極に残された空隙は、粒子が板状の形状をしているため、電極外部に対し、閉ざされてしまうという問題もあった。すなわち、電極外部との電解液の自由な流通が妨げられる為、リチウムイオンの移動が妨げられるという問題があった。

【0006】一方、極板内でのリチウムイオンの移動に必要な空隙を確保する負極材料として、球状の形態を有するメソカーボンマイクロビーズの黒鉛化物が提案され、既に商品化されている。形態が球状であれば、上述の極板圧縮工程を経ても、個々の粉体粒子には、選択的な配列がおきず、エッジ面の等方向性が維持され、電極板中でのイオンの移動速度は、良好に維持される。更に電極内部に残存した空隙は、その粒子形状に由来して、電極外部とつながった状態であるため、リチウムイオン

の移動は比較的自由であり、急速充放電にも対応可能な電極構造となる。しかしながら、メソカーボンマイクロビーズは、マクロな秩序構造が低いために、電気容量の限界が300mAh/gと低く、鱗片状、鱗状、板状な黒鉛に劣ることが既に広く知られている。

【0007】これらの問題に着目し、非水電解液二次電池に使用される黒鉛の形状を規定した発明も行われている。特開平8-180873は、鱗片状な粒子と比較的鱗片状でない粒子の比率等を規定した発明であり、特開平8-83610は、これとは逆により鱗片状な粒子が、好ましいとしている。実用電池には、高い電気容量と急速充放電性を兼ね備えた電極が求められており、鱗片状、鱗状、板状の黒鉛質材料の急速充放電性の改善が望まれている。そこで、本発明は、材料の電極充填性が高く、高エネルギー密度であり、且つ急速充放電性に優れた、非水系二次電池用電極を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、電極の性能を改善するためには、黒鉛材料の形状や充填性が重要であり、高電気化学容量を有する黒鉛質材料を、球状に処理して得られる球形化処理黒鉛および炭素質粒子を電極材料に用いることで、高容量で、急速充放電性、サイクル特性を併せ持つ、優れた電極が得られるとの知見を得るに至った。

【0009】本発明の非水系二次電池用電極は、このような知見に基づいて、完成されたものであって、処理前後の見かけ密度比を1.1以上、処理前後のメジアン径比が1以下となるように力学的エネルギー処理を行った炭素質あるいは黒鉛質粒子を使用することを特徴とするものである。また、処理前の黒鉛質粒子の層間距離(d002)が0.34nm以下、結晶子サイズ(Lc)が30nm以上、真密度が2.25g/cc以上であることを特徴とするものである。

【0010】また、処理後の黒鉛質粒子のメジアン径が、5~50μmであり、BET法比表面積が、25m²/g以下であることを特徴とするものである。また、処理前後の見かけ密度比を1.1以上、処理前後のメジアン径比が1以下となるように力学的エネルギー処理を行った炭素質あるいは黒鉛質粒子を炭素前駆体となる有機化合物と混合した後に、該有機化合物を炭素化した複層構造炭素材料を使用することを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、詳細に本発明を説明する。本発明における炭素質あるいは黒鉛質粒子は、天然又は人造の黒鉛質粒子又は黒鉛前駆体である炭素質粉末である。これら処理前の炭素質、黒鉛質粉末は、層間距離(d002)が0.340nm以下、結晶子サイズ(L

c)が30nm以上、真密度が2.25g/cc以上であることが好ましい。更に層間距離(d002)が0.337nm以下の方がより好ましく、0.336nm以下が最も好ましい。結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm以上であるものが最も好ましい。炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶性は、リチウムイオンを用いた電気化学的容量でも判別することができる、本発明に用いられる炭素質あるいは黒鉛質粒子は、充放電レートを0.2mA/cm²とした、半電池による電気容量にして、330mAh/g以上、より好ましくは350mAh/g以上であることが好ましい。すなわち、炭素六角網面構造がある程度発達した高結晶性炭素材料であって、金属イオンがインターカレーションした際に、C₆Liと表現される組成、炭素6原子に対しリチウム1原子を収容するステージ1構造を形成できる材料であることが、特に好ましい。

【0012】処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶性が、それほど高くない場合は、力学的エネルギー処理後に、改めて結晶性を高める熱処理を行うこともできる。結晶性が低く、面配向が高度に進んでいない、構造に乱れが残存している状態で、力学的エネルギー処理を行えば、その構造故に粉砕面が比較的等方的となり、丸みを帯びた処理物を得やすくなる。

【0013】炭素六角網面構造が発達した高結晶性炭素材料としては、六角網面を面配向的に大きく成長させた高配向黒鉛と、高配向の黒鉛粒子を等方向に集合させた等方性高密度黒鉛が挙げられる。高配向黒鉛としては、スリランカあるいはマダガスカル産の天然黒鉛や、溶融した鉄から過飽和の炭素として析出させたいわゆるキッシュグラファイト、一部の黒鉛化度の人造黒鉛が、好適に用いられる。

【0014】天然黒鉛は、(株)産業技術センターから昭和49年に刊行された成書、「粉粒体プロセス技術集成」の黒鉛の項、及びNoyes Publications刊行の「HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」に従えば、その性状によって、鱗片状黒鉛(Flake Graphite)、鱗状黒鉛(Crystalline(Vein) Graphite)、土壌黒鉛(Amorphous Graphite)に分けられる。黒鉛化度は、鱗状黒鉛が100%と最も高く、次いで鱗片状黒鉛の99.9%であり、土壌黒鉛は28%と低い。天然黒鉛の品質は、主な産地、鉱脈により定まるものであり、鱗片状黒鉛(Flake Graphite)は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等に産し、鱗状黒鉛(Crystalline(Vein) Graphite)は、主にスリランカに産する。土壌黒鉛は、朝鮮半島、中国、メキシコ等を主な産地としている。これらの天然黒鉛の中で、最終的に本発明にてフィラーとして使用されるものとしては、土壌黒鉛は一般に粒径が小さい上、純度が低いいため、その黒鉛化度、不純物量の低さ等により、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛から選択されることが好ましい。

【0015】人造黒鉛としては、石油コークス、あるいは石炭ピッチコークスを1500～3000℃の温度で、非酸化性雰囲気中で加熱して製造されるもので、最終的な熱処理後の状態で、高配向、高電気化学容量を示すものであれば、いずれも用いることができる。処理前の粒子の大きさとしては、メジアン径で、10μm以上、好ましくは15μm以上、より好ましくは20μm以上、更に好ましくは30μm以上である。

【0016】処理前の粒子の大きさに上限は特にないが、メジアン径で、好ましくは1mm以下、より好ましくは500μm以下、更に好ましくは250μm以下、特に好ましくは200μm以下である。粉体粒子の充填構造は、粒子の大きさと形状、粒子間相互作用力の程度等に左右される。充填構造を定量的に議論する指標としては、見かけ密度や充填率が使用される。見かけ密度は、単位充填体積あたりの質量を示し、かさ密度とも呼ばれる。

【0017】

見かけ密度＝充填粉体の質量／粉体の充填体積

本発明では、処理前後の見かけ密度比を1.1以上、処理前後のメジアン径比が1以下となるように力学的エネルギー処理を行う。この様に、力学的エネルギーを加え、炭素質あるいは黒鉛質粒子の充填性を改良するのは、充填性の高い炭素質あるいは黒鉛質粒子は、その粒子形状に丸みが導入されていると考えられるからである。

【0018】本発明でいう、処理前後の見かけ密度比とは、処理前のタップ密度を分母とし、処理後のタップ密度を分子とした、処理前後のタップ密度比のことである。タップ充填挙動を表す式としては、様々な式が提案されている。その一例として、次式、 $\rho - \rho_n = A \cdot \exp(-k \cdot n)$ を挙げることができる。ここで、 ρ は充填の終局における見かけ密度、 ρ_n はn回充填時の見かけ密度、k及びAは定数である。本発明の見かけ密度（タップ密度）とは、20ccセルへの1000回タップ充填時の見かけ密度（ ρ_{1000} ）を終局の見かけ密度 ρ と見なしたものを指す。

【0019】また、処理前後のメジアン径比とは、レーザー式粒径分布測定機で測定した、処理前のメジアン径を分母とし、処理後のメジアン径を分子とした体積基準粒径分布のメジアン径比のことである。レーザー式粒径測定の測定原理は、形状に異方性のある粒子でも等方的に平均化し、実質的に球として換算した粒子径分布が得られる。

【0020】粉体粒子の充填性を高めるためには、粒子と粒子の間にできる空隙に内接する様により小さな粒子を充填すると良いことが知られている。そのため、炭素質あるいは黒鉛質粒子に対し、粉碎等の処理を行い、粒径を小さくすることが考えられるが、炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶構造のためか、粉碎処理後の炭素質粉末

の充填性は低下する。一方、粉体粒子群の中の一つ粒子（着目粒子）に接触している粒子の個数（配位数n）が多いほど、充填層の空隙の占める割合は低下する。すなわち、充填率に影響を与える因子は、粒子の大きさの比率と組成比、すなわち、粒径分布が重要である。

【0021】しかし、これらの検討は、モデル的な球形粒子群で行われたものであり、本発明で取り扱われる処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子は、鱗片状、鱗状、板状であり、このまま、単に分級等だけで粒径分布を制御して、充填率を高めようと試みても、それほどの高充填状態を生み出すことはできない。一般的に、粒子径分布が全体的に小粒径側にシフトすれば、配位数が増加して、空隙率が低下、結果として充填性が向上することも期待できるはずである。しかし、現実の鱗片状、鱗状、板状の炭素質あるいは黒鉛質粒子の粒子径と充填性の関係を整理すると、粒子径が小さくなるほど充填性が悪化する傾向にある。すなわち、粒径が小さくなるほど、充填性は低下している。つまり、期待したほどの配位数の増加は起こらなかったことになる。これは、炭素質あるいは黒鉛質粒子の表面に「ささくれ」や「はがれかけ」、「折れ曲がり」とも呼べる、突起物状の微粉末が、ある程度の強度で接続されており、これらが、隣接粒子との接点を著しく減少させていると考えられる。

【0022】本発明者らの検討では、真密度がほぼ等しく、メジアン径もほぼ等しい炭素質あるいは黒鉛質粒子では、形状が球状であるほど、見かけ密度（タップ密度）が高い値を示すことが確認されている。すなわち、粒子の形状に丸みを帯びさせ、球状に近づけることが重要である。粒子形状が球状に近づけば、粉体の充填性も、同時に大きく向上する。なお、形状解析には、粒子状態あるいは成形体断面でのSEM観察、液中に分散させた数千個の粒子の画像を1個づつCCDカメラを用いて撮影し、その平均的な形状パラメータを算出することが可能なフロー式粒子像解析、液中での沈降速度、BET比表面積、粒子径分布から演算される球換算比表面積、及び両比表面積の比率などを用いた。

【0023】本発明では、以上の理由により、球形化度の指標に粉体の見かけ密度を採用している。処理後の粉粒体の充填性が処理前に比べ上昇している場合は、用いた処理方法により、粒子が球状化した結果と考えることができる。処理前後の見かけ密度比は、1.1以上、好ましくは1.3以上、より好ましくは、1.4以上、更に好ましくは1.7以上である。

【0024】処理後の見かけ密度は、0.5g/cc以上2.0以下であることが好ましいが、メジアン径に応じてその好ましい値が異なる。メジアン径をBμmとすると、Bが40以下の場合は、下式により定められるA値に対し、測定された見かけ密度が、A値より大であることが好ましい。

【0025】 $A = -0.012 + 3.29 \times 10^{-2} \times B$

-5. $41 \times 10^{-4} \times B^2$

Bが40以上の場合、見かけ密度は、 0.6 g/cc 以上のものが好ましい。特に全メジアン径領域において、 0.65 g/cc 以上であることがより好ましく、 0.7 g/cc 以上であることが特に好ましい。ここでいう見かけ密度は、測定手法により絶対値が若干異なるが、タップ法により求めたものであり、川北の式に基づくものである。

【0026】本発明でいう、力学的エネルギー処理とは、処理前後の粉末粒子のメジアン径比が1以下となるように粒子サイズを減ずると同時に、形状を制御するものであり、粉碎、分級、混合、造粒、表面改質、反応などの粒子設計に活用できる工学的単位操作の中では、粉碎処理に属するものである。粉碎とは、物質に力を加えて、その大きさを減少させ、物質の粒径や粒度分布、充填性を調節することを指す。粉碎処理は、物質へ加わる力の種類、処理形態により分類される。ここで、力の種類は、たたき割る力（衝撃力）、押しつぶす力（圧縮力）、すりつぶす力（摩砕力）、削りとる力（剪断力）の4つに大別される。一方、処理形態は、粒子内部に亀裂を発生、伝播させていく体積粉碎と粒子表面を削り取っていく表面粉碎の二つに大別される。体積粉碎は、衝撃力、圧縮力、剪断力により進行し、表面粉碎は、摩砕力、剪断力により進行する。粉碎とは、これら被粉碎物に加えられる力の種類、処理形態が、様々な比率で組合わされた処理のことである。

【0027】粉碎を行うには、爆破など化学的な反応や体積膨張を用いる場合もあるが、粉碎機など、機械装置を用いて処理するのが通常、一般的である。これら、力の加え方と処理形態の組み合わせで分類される粉碎処理は、その処理の目的に応じて、使い分けられている。本発明で用いられる粉碎処理とは、粉碎の進行途上の体積粉碎の有無に関わらず、最終的に表面処理の占める割合が高く行われる処理が好ましい。つまり、粉碎処理の初期段階では、メジアン径の減少がおきるが、その段階がある程度進行した後は、粒子径の変化率が小さくなり、逆に表面粉碎が進行し、被処理物の表面から、角がとれるようにして粉碎が進行する処理が好ましい。あるいは、弱い表面粉碎が進行し、粒子サイズはほぼ一定のまま、粒子形状が変化し、丸みを帯びた粉粒体の得られる処理が好ましい。

【0028】本発明者らの検討では、体積粉碎を積極的行った場合は、充填性が向上せず、粒子形状も粒子サイズが減ずるのみで、形状に大きな変化を観察することはできなかった。これは、本発明で用いられる炭素質あるいは黒鉛質粒子が、鱗片状、鱗状、板状の形態を有する為と考えられる。工業的に入手し得る黒鉛材料は、多結晶体である。しかし、材料中の微結晶は、ある特定の方向に整列して存在しやすい為に、やはり各種の性質において、かなりの異方性を有する。力学的強度も異方性

の現れる性質の一つであり、鱗片状、鱗状、板状の形態を有する炭素質あるいは黒鉛質粒子は、底面に平行に劈開しやすい性質を示す。従って、積極的に体積粉碎を行う処理では、劈開を伴いながら、粒子径を減じるため、粒子形状に丸みを導入することは難しい。

【0029】処理前後のメジアン径比は、1以下となるのが好ましい。造粒がおきている場合はメジアン径比が1以上となり、かつ見かけ密度も上昇する。しかし、造粒された粉粒体は、最終的に成形する過程で元の処理前の状態に戻ることが十分予想され、好ましくない。炭素質あるいは黒鉛質粒子の角が取れて、粒子形状に丸みを導入するには、表面粉碎が行われることが重要であるが、この為には処理を行う装置種類の選定とその装置の持つ粉碎能力の見極めが重要である。前者は、被粉碎物に与える粉碎力の種類により、装置種類を選び出すことであり、後者は装置機種毎に存在する粉碎力の限界（粉碎限界）を利用することである。

【0030】装置種類の選定に関しては、剪断力により粉碎が進行する装置機種が有効であることが、発明者らの検討で明らかとなっている。表面粉碎を進行させる装置としては、まず、ボールミルや振動ミル、媒体攪拌ミルなどの粉碎メディアを使用する装置が好ましい。これらの機種では、摩砕力と剪断力中心の粉碎が行われていると考えられ、角を取るような粉碎を行うことができる。湿式粉碎も乾式粉碎と同様に好ましい。具体的な装置名を一例として挙げるとすれば、中央化工機（株）社製の振動ミルやボールミル、岡田精工（株）社製のメカノミル、（株）栗本鉄工所社製の乾式・湿式両用の媒体攪拌ミルなどが挙げられる。次に表面粉碎を行うことができる装置として、回転する容器と容器内部に取り付けられたテーパの間を、処理物が通過することで、回転する容器とテーパとの速度差に起因する圧縮力と剪断力が、処理物に加えられる機種が好ましい。これらの装置は、元来、2種以上の粉体を複合化し、粉体の表面改質を行うための装置であるが、剪断力が強く加わる装置であるために、粉体の充填性の向上、すなわち粒子に丸みを帯びさせることができたものと考えられる。具体的な装置名を一例として挙げるとすれば、（株）徳寿工作所社製のシート・コンポーサ、ホソカワミクロン（株）社製のメカノフュージョンシステムなどが挙げられる。

【0031】粉碎限界とは、粒子径の領域のことを指し、体積粉碎が進行する粒子径としては、最下限界領域のことである。すなわち、粒子径が小さくなり、衝突確率が低下し、粒子の自重も小さくなるため、衝突しても大きな応力を発生せず、体積粉碎が進行しなくなる粒子径領域のことである。この領域では、体積粉碎に代わり、表面粉碎が行われ、処理後の粉体の充填性は、メジアン径を大きく変えないままに、充填性のみを向上させる。この粉碎限界を利用するには、1回の粉碎処理でも行えるが、処理装置を通過した粉碎物を再び処理装置に

投入することが好ましい。さらに分級機構を内蔵している装置も好ましい。分級機構を粉碎処理装置に接続して、処理物を循環させることは、複数回の粉碎を確実にすることから、更に好ましい。繰り返し処理回数は、1回以上で、3回以上でより好ましく、4回以上が特に好ましい。高速回転式ミルは、本来、衝撃力と圧縮力、剪断力を組み合わせることで体積粉碎を行う機械式粉碎器である。好ましい装置条件は、衝撃力を押さえ、剪断力を強める条件であるが、処理を繰り返すことで、処理物の粒子径領域は、装置固有の粉碎限界に到達し、表面粉碎が主に行われるようになる。あるいはバッチ式の処理装置を使用し、長時間処理を行っても、同様の効果を実に得ることができ、これも更に好ましい。

【0032】鋭意検討の結果、本発明者らは、粉碎限界を利用しさえすれば、体積粉碎を進行させることを中心に設計された処理装置でも、表面粉碎を進行させることが可能であり、充填性の改良された処理物を得ることが可能なことを見いだした。このような処理としては、高速で回転するロータとその周囲に設けられたステータとから成り立っている高速回転式ミルを、使用することが好ましい。さらに衝撃力が大きく加わらないように、ロータの回転数を低く抑えて運転することがより好ましい。更にロータには板状のブレードを取り付けて使用し、ロータとステータの間隙には、衝撃粉碎が発生しにくい様に、一定以上の隙間を空けることが好ましい。具体的な装置名を一例として挙げるとすれば、日本ニューマチック工業(株)社製のファインミル、ターボ工業(株)社製のターボミルなどが挙げられる。

【0033】しかし、粉碎限界という概念を利用すれば、いかなる装置種を用いても、表面粉碎が進行し、角に丸みを帯びた、充填性の向上した処理物が得られるわけではない。(株)産業技術センターから昭和49年に刊行された成書、「粉粒体プロセス技術集成」の黒鉛の項によれば、摩擦粉碎型による処理を行えば、黒鉛は扁平になりやすく、流体エネルギー型の粉碎を行えば粒子同士の摩擦が増えるためか、粒子の角がとれた丸みのある形状のものが得られるとの記述がある。しかし、発明者らの検討の結果、流体エネルギー型の粉碎機では、目的粒子径である10~50 μ mの範囲では、充填性の高まった粉体を得ることはできなかった。これは、流体エネルギー型粉碎機が、音速に近い気流中で粒子に衝撃を与えることを粉碎原理としているため、粉碎力が強すぎた為と考えられる。

【0034】本発明者らは、更に検討を進めた結果、剪断力を被処理物に連続的に与え続けることができる装置として、特定の構造を有する混合装置が、表面粉碎装置として適当であることを見いだした。特定の構造を有する混合装置としては、内部に1本のシャフトとシャフトに固定された複数のすき状又は鋸歯状ののパドルが、位相を変えて複数配置された処理室を有し、その内壁面は

パドルの回転の最外線に沿った円筒型に形成されその隙間を最小限とし、パドルはシャフトの軸方向に複数枚配列され、更に装置内壁面には、高速で回転するスクリュ型解砕碎翼が、1段あるいは多段に1個あるいは複数個設置された構造の混合装置を挙げることができる。被処理物は、スクリュ型解砕機により剪断力を受けると同時に、パドルの回転により、壁面への圧縮力を受ける。剪断力と圧縮力を与える構造は、本来は混合機であるにも関わらず、本発明者らが好ましいと考える表面粉碎機構に合致した構造を有する。具体的な装置名を一例として挙げるとすれば、松坂技研(株)社製のレーディゲミキサー、太平洋機工(株)社製のプロシエアーミキサーなどが挙げられる。

【0035】処理前の炭素質粉末の真密度が2.25未満で結晶性がそれほど高くない場合は、上述の力学的エネルギー処理後に、改めて結晶性を高める熱処理を行うことが好ましい。熱処理は好ましくは2000℃以上、より好ましくは2500℃以上、最も好ましくは2800℃以上で行うのがよい。本発明の処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子のメジアン径は、5~50 μ m、好ましくは、10~50 μ m、更に好ましくは10~35 μ m、特に15~25 μ mの範囲にあることが好ましい。10 μ m以下の微粉量は、体積基準粒子径分布で、25%以下であり、好ましくは17%以下、更に好ましくは14%以下、より更に好ましくは12%以下である。処理後の黒鉛質粒子のBET法比表面積は、0.5m²/g以上25.0m²/g以下であり、好ましくは2.0m²/g以上10.0m²/g以下、より好ましくは3.0m²/g以上7.0m²/g以下、更に好ましくは3.5m²/g以上5.0m²/g以下である。粒粒子径とBET比表面積の両立を図る方法として、分級操作による比表面積の制御がある。分級操作による微粉除去を行うことで、比表面積を効果的に減少させることができる。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580~1620cm⁻¹の範囲にピークPA(ピーク強度IA)および1350~1370cm⁻¹の範囲にピークPB(ピーク強度IB)の強度比R=IB/IAが0.0以上0.5以下、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が26cm⁻¹以下であることが好ましい。また、ラマンスペクトルの強度比Rは0.4以下がより好ましく、0.3以下が最も好ましい。1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅は25cm⁻¹以下がより好ましく、24cm⁻¹以下が最も好ましい。また、全粒子を対象とした平均円形度(粒子面積相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率で、粒子像が真円に近いほど1となり、粒子像が細長いあるいはデコボコしているほど小さい値になる)は0.940以上となるものが好ましい。更に、円相当径による粒径分布に基づいて、メジアン径15 μ m以上の粒子のみを対象とする

ように制限を加えた15 μ m制限平均円形度が0.850以上であるものが、より好ましい。なお、円相当径とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円(相当円)の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率である。

【0036】本発明における複層構造炭素材料は、前記処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子を焼成工程により炭素化する有機化合物と混合した後に、該有機化合物を焼成炭素化して得られる。炭素質あるいは黒鉛質粒子と混合される有機化合物としてはまず、液相で炭素化を進行させる有機物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直鎖系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するナフサタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、アシュランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。さらにポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系高分子と3-メチルフェノールフォルムアルデヒド樹脂、3、5-ジメチルフェノールフォルムアルデヒド樹脂等の置換フェノール樹脂、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素環化合物、チオフェンなどのイオウ環化合物などの物質があげられる。また、固相で炭素化を進行させる有機物としては、セルロースなどの天然高分子、ポリ塩化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの鎖状ビニル樹脂、ポリフェニレン等の芳香族系ポリマー、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等熱硬化性樹脂やフルフリルアルコールのような熱硬化性樹脂原料などがあげられる。これらの有機物を必要に応じて、適宜溶媒を選択して溶解希釈することにより、粉末粒子の表面に付着させ、使用することができる。

【0037】本願発明においては、通常、かかる炭素質あるいは黒鉛質粒子と有機化合物を混合したものを加熱し中間物質を得て、その後炭化焼成、粉碎することにより、最終的に粉末粒子の表面に炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を得るが、複層構造の炭素質粉末中の有機化合物由来の炭素質物の割合は50重量%以下0.1重量%以上、好ましくは25重量%以下0.5重量%以上、更に好ましくは15重量%以下1重量%以上、特に好ましくは10重量%以下2重量%以上となるように調整する。

【0038】一方、本願発明のかかる複層炭素質物を得るための製造工程は以下の4工程に分けられる。

第1工程

炭素質あるいは黒鉛質粒子と有機化合物を、必要に応じて溶媒とを種々の市販の混合機や混練機等を用いて混合

し、混合物を得る工程。

第2工程

必要に応じ前記混合物を攪拌しながら加熱し、溶媒を除去した中間物質を得る工程。

【0039】第3工程

前記混合物又は中間物質を、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス不活性ガス雰囲気下、あるいは非酸化性雰囲気下で500℃以上3000℃以下に加熱し、炭素化物質を得る工程。

10 【0040】第4工程

前記炭素化物質を必要に応じて粉碎、解砕、分級処理など粉体加工する工程。これらの工程中第2工程及び第4工程は場合によっては省略可能であり、第4工程は第3工程の前に行ってもいい。

【0041】また、第3工程の加熱処理条件としては、熱履歴温度条件が重要である。その温度下限は有機化合物の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常500℃以上、好ましくは700℃以上、更に好ましくは900℃以上である。一方、上限温度は基本的に炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶構造を上回る構造秩序を有しない温度まで上げることができる。従って熱処理の上限温度としては、通常3000℃以下、好ましくは2800℃以下、更に好ましくは2500℃以下、特に好ましくは1500℃以下である。このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定する事ができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温する事もできる。なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でも又、一基でも複数基でもよい。

30 【0042】本発明の複層構造炭素材料は、体積基準メジアン径が5~70 μ m、好ましくは10~40 μ m、特に好ましくは15~30 μ mである。本願発明による複層構造炭素材料はのBET法を用いて測定した比表面積は好ましくは1~10m²/g、更に好ましくは1~4m²/g、特に好ましくは1~3m²/gの範囲に入ることが好ましく、又、本願発明の複層構造炭素質物は、波長5145cm⁻¹のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析、CuK α 線を線源としたX線広角回折の回折図において、核となる炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶化度を上回らないことが好ましい。

尚、特に断らない限りスペクトルおよびピークは下記条件によるラマンスペクトルである。すなわち、1580~1620cm⁻¹の範囲にピークPA(ピーク強度I_A)および1350~1370cm⁻¹の範囲にピークPB(ピーク強度I_B)である。具体的な数値としては、好ましくは0.01以上、1.0以下、より好ましくは0.05以上、0.8以下、更に好ましくは0.1以上、0.6以下である。また、見かけ密度は炭素被覆により使用した核黒鉛材料よりも更に向上するが、0.7~1.2g/ccの範囲に制御することが望ましい。全

粒子を対象とした平均円形度は複層構造化前の0.940より大きくなるものが好ましい。更に、円相当径による粒径分布に基づいて、メジアン径15 μm 以上の粒子のみを対象とするように制限を加えた15 μm 制限平均円形度も複層構造化前の0.850より大きくなるものがより好ましい。複層構造化は、核となる力学的エネルギー処理物の見かけ密度を更に向上し、かつ、その形状に更なる丸みを導入する効果を有する。

【0043】本発明の非水系二次電池用電極は、処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。上記の目的で使用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック12-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2~12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキsid、ポリプロピレンオキsid等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれに炭酸プロピレン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物と直鎖状カーボネート等低粘度の有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以上である。

【0044】本発明に用いる炭素質物と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質

物に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは、0.5~10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

【0045】この時ロール成形、圧縮成形等の方法で成形された電極上の活物質層の密度（以下極板密度と呼ぶ）を1.2より大きく1.6以下とすることにより、より好ましくは1.3以上1.5以下とすることにより高効率放電や低温特性を損なうことなく電池の単位体積当たりの容量を最大引き出すことができるようになる。このようにして作成した負極と通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正極及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせて構成した電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、高温下での放置における電池の保存性および信頼性が高く、高効率放電特性および低温における放電特性に極めて優れたものとして行うことができる。ただし、正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については何ら制約を設けるものではない。

【0046】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

（測定法）

（1）体積基準平均粒径

界面活性剤にポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（20）の2vol%水溶液を約1cc用い、これを予め炭素質粉末に混合し、しかる後にイオン交換水を分散媒として、堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布計「LA-700」にて、体積基準平均粒径（メジアン径）を測定した。

【0047】（2）見かけ密度（タップ密度）

（株）セイシン企業社製粉体密度測定器「タップデンスー KYT-3000」を用い、サンプルが透過する篩には、目開き300 μm の篩を使用し、20ccのタッピングセルに粉体を落下させ、セルが満杯に充填された後、ストローク長10mmのタッピングを1000回行って、その時の見かけ密度を測定した。

（3）BET比表面積測定

大倉理研社製AMS-8000を用い、予備乾燥として350℃に加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着によるBET1点法によって測定した。

【0048】（4）真密度測定

界面活性剤0.1%水溶液を使用し、ピクノメーターによる液相置換法によって測定した。

（5）X線回折

試料に対して約15%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式デ

ィフラクトメーター法によって、広角X線回折曲線を測定し、学振法を用いて層間距離(d_{002})及び結晶子サイズ(L_c)を求めた。

【0049】(6) ラマン測定

日本分光社製NR-1800を用い、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 1580 cm^{-1} の付近のピークPAの強度IA、 1360 cm^{-1} の範囲のピークPBの強度IBを測定し、その強度の比 $R=IB/IA$ と 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅を測定した。試料の調製にあたっては、粉末状態のものを自然落下によりセルに充填し、セル内のサンプル表面にレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させて測定を行った。

【0050】(7) 円形度の測定

東亜医用電子社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を使用し、円相当径による粒径分布の測定および円形度の算出を行った。分散媒にはイオン交換水を使用し、界面活性剤には、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートを使用した。まず、全粒子に対する平均円形度を求めた後、円相当径による粒径分布に基づいて、メジアン径 $15\mu\text{m}$ 以上の粒子のみを対象とするように制限を加え、 $15\mu\text{m}$ 制限平均円形度の算出を行った。なお、円相当径とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円(相当円)の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率である。

【0051】(8) 半電池による電気容量測定

8-1) 半電池の作成

電極材料サンプル5gに、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーをドクターブレード法で銅箔上に塗布し、 80°C で予備乾燥を行った。さらに極板密度が 1.3 g/cc 前後となるように圧着させたのち、直径 15.4 mm の円盤状に打ち抜き、 110°C で減圧乾燥をして電極とした。しかる後に、電解液を含浸させたセパレーターを中心に電極とリチウム金属電極とを対向させたコインセルを作成し、充放電試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを 1.5 mol/L の割合で溶解させたものを使用した。

【0052】8-2) 電気容量の測定

充放電試験は低充放電速度の電流値を 0.2 mA 、高充放電速度の電流値を 7 mA とし、それぞれ両電極間の電位差が 0 V になるまで充電を行い、 1.5 V になるまで放電を行った。炭素質の結晶化度を比較する電気容量には、5サイクル目の放電容量を使用した。 0.2 mA での容量を分母に、 0.7 mA での容量を分子とした比を急速充放電性の指標とした。なお、結晶化度の比較に

は、未プレスの極板を使用し、力学的エネルギー処理後の評価には、プレス処理後の極板を使用した。

【0053】(処理前の原料の選択) X線回折測定、ラマン分光法、電気化学的容量により、粉碎前の原料の選択を行った。その結果、粒径の異なる石油系人造黒鉛2種と粒径の異なるスリランカ製の天然黒鉛2種を選択した。検討に使用した原料を別表1に整理した。

【0054】(力学的エネルギー処理)

1) 実施例1

中央化工機(株)社製の研究用ボットミルを使用し、3.6リットルの円筒型粉碎ボットに 粉碎メディアである直径 5 mm のステンレスボールと天然黒鉛粉Aを 0.5 kg 投入し、 80 rpm で24時間、粉碎処理を行った。結果を別表2と表3に示す。

2) 実施例2

(株)栗本鐵工所社製の $\phi 200$ 型バッチ式乾式攪拌ミルを使用し、 粉碎メディアである直径 2 mm のアルミナボールと人造黒鉛粉B 0.3 kg を投入し、 480 rpm で25分間、粉碎処理を行った。ラマンスペクトル強度の比R値は 0.19 、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 22.2 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

【0055】3) 実施例3

(株)ターボ工業社製のT-400型ターボミル(4J型)を使用し、ローターを 3600 rpm で回転させ、スクリューフーダーにて処理物を 150 kg/hr で供給し、粉碎を行った。回収された粉碎物の粒径は、大きく変化していなかった。粉碎限界を利用した表面粉碎を行う目的で、粉碎物の再粉碎を行った。同一の処理物に対し、合計4回の処理を行った。結果を別表2と表3に示す。

【0056】4) 実施例4

(株)マツボー社製のM20型レーディゲミキサー(内容積20リットル)を使用し、天然黒鉛粉Bを 4.0 kg 投入し、攪拌用のパドルを 230 rpm 、解砕用のチョッパーを 3000 rpm で回転させ、150分間攪拌した。ラマンスペクトル強度の比R値は 0.22 、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 21.3 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

5) 実施例5

(株)マツボー社製のFKM-130D型レーディゲミキサー(内容積130リットル)を使用し、人造黒鉛粉Bを 50 kg 投入し、攪拌用のパドルを 140 rpm 、解砕用のチョッパーを 3600 rpm で回転させ、30分間攪拌した。ラマンスペクトル強度の比R値は 0.25 、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 21.8 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

【0057】6) 実施例6

実施例5と同じ装置条件、原料で60分間攪拌した。結果を別表2と表3に示す。

7) 実施例7

実施例5と同じ装置条件、原料で150分間攪拌した。ラマンスペクトル強度の比R値は0.29、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 22.4 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

8) 実施例8

実施例5と同じ装置条件、原料で、実施例3で得られた処理物を90分間攪拌した。結果を別表2と表3に示す。

【0058】9) 実施例9

ホソカワミクロン(株)社製AM-80F型メカノフュージョンシステム(粉砕室の直径800mm)を使用し、人造黒鉛粉Aを7kg投入し、粉砕室を500rpmで回転させ、30分間運転した。ラマンスペクトル強度の比R値は0.35、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 23.5 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

10) 実施例10

ホソカワミクロン(株)社製AM-80F型メカノフュージョンシステム(粉砕室の直径800mm)を使用し、人造黒鉛粉Aを7kg投入し、粉砕室を500rpmで回転させ、30分間運転した。ラマンスペクトル強度の比R値は0.27、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 22.3 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

【0059】11) 実施例11

ホソカワミクロン(株)社製AM-20FS型メカノフュージョンシステム(粉砕室の直径200mm)を使用し、人造黒鉛粉Bを30gと直径0.5mmのセラミックボールを1kg投入し、粉砕室を450rpmで回転させ、30分間運転した。ラマンスペクトル強度の比R値は0.49、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 25.8 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

12) 実施例12

(株)徳寿工作所社製製シータ・コンポーザ(内容積50L)を使用し、人造黒鉛Bを10kg投入し、ベッセルを20rpmで回転させ、ローターを400rpmで回転させ、30分間運転した。結果を別表2と表3に示す。

【0060】13) 実施例13

実施例2で得られた処理物4kgと石油系タール1kgとを、シグマ型ブレードを有するバッチ式ニーダーで混合した。続いて、窒素雰囲気にて700℃まで昇温し、脱タール処理を行い、しかる後に1200℃まで熱処理を行った。得られた熱処理物を、ピンミルにて解砕し、粗粒子を除く目的で、分級処理を行い、最終的に複層構造炭素質物粒子を得た。結果を別表4と表5に示す。

14) 実施例14

実施例3で得られた処理物を用い、実施例13と同様の処理を行った。結果を別表4と表5に示す。

【0061】15) 実施例15

実施例4で得られた処理物を用い、実施例13と同様の処理を行った。結果を別表4と表5に示す。

16) 実施例16

実施例5で得られた処理物3kgと石油系タール7kgとを、シグマ型ブレードを有するバッチ式ニーダーで混合した。続いて、窒素雰囲気にて700℃まで昇温し、脱タール処理を行い、しかる後に1200℃まで熱処理を行った。得られた熱処理物を、ピンミルにて解砕し、粗粒子を除く目的で、分級処理を行い、最終的に複層構造炭素質物粒子を得た。結果を別表4と表5に示す。

【0062】17) 比較例1

川崎重工業(株)社製KTM0Z型クリプトロンを使用し、人造黒鉛粉Aを17kg/hrで供給し、ローターを9000rpmで回転させ、運転した。結果を別表2と表3に示す。

18) 比較例2

日本ニューマチック工業社製FM-300S型ファインミルを使用し、人造黒鉛粉Aを40kg/hrで供給し、ローターを3000rpmで回転させ、運転した。結果を別表2と表3に示す。

【0063】19) 比較例3

(株)ターボ工業社製のT-400型ターボミル(4J型)を使用し、ローターを3600rpmで回転させ、スクリーフィーダーにて処理物を150kg/hrで供給し、粉砕を行った。結果を別表2と表3に示す。

20) 比較例4

ホソカワミクロン(株)社製ACMバルベライザ10型を使用し、人造黒鉛粉Bを50kg/hrで供給し、粉砕羽を7000rpmで回転させ、処理を行った。結果を別表2と表3に示す。

【0064】21) 比較例5

ホソカワミクロン(株)社製INM-30型イノマイザーを使用し、人造黒鉛粉Bを190kg/hrで供給し、粉砕羽を5000rpmで回転させ、処理を行った。結果を別表2と表3に示す。

22) 比較例6

日本ニューマチック工業社製IDS-2UR型衝突板式ジェットミルを使用し、人造黒鉛粉Bを30kg/hrで供給し、粉砕を行った。ラマンスペクトル強度の比R値は0.81、 1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅は 28.2 cm^{-1} であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

23) 比較例7

ホソカワミクロン(株)社製カウンタージェットミル200AFG(流動層式、粉と粉の接触で粉砕)を使用し、人造黒鉛粉Aを75kg/hrで供給し、粉砕を行

った。ラマンスペクトル強度の比R値は0.67、1580cm⁻¹の付近のピークの半値幅は26.5cm⁻¹であった。その他の結果を別表2と表3に示す。

【0065】

【表1】

	d (002)	Lc (002)	真密度	メジアン径	電気容量
	nm	nm	g/cc	μm	mAh/g
天然黒鉛A	0.336	>100	2.27	120	353
天然黒鉛B	0.336	>100	2.27	13.9	355
人造黒鉛A	0.336	>100	2.26	36.3	347
人造黒鉛B	0.336	>100	2.26	25.7	350

* 10

	装置の種類	装置名	処理時間	原料 処理物	比表面積	平均円形度	タップ密度
					μm	制約無し	制約有り
						g/cc	g/cc
実施例1	回転ミル	試験研究用ポットミル	2.4時間	天然黒鉛A	120.0	0.937	0.862
実施例2	球体攪拌ミル	φ200型球体攪拌ミル	2.5分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例3	高速回転式ミル	ターボミルT-400	4回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例4	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(M20)	1.50分	天然黒鉛B	13.9	0.938	0.883
実施例5	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	3.0分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例6	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	6.0分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例7	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	1.50分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例8	すき型パドル混合機	レーディグミキサー(FKM-130D)	9.0分	実施例3処理	22.3	0.940	0.860
実施例9	表面改質装置	ハルフォージュンシスAAM-80F	3.0分	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830
実施例10	表面改質装置	ハルフォージュンシスAAM-80F	3.0分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例11	表面改質装置	ハルフォージュンシスAAM-20FS/ボート使用	3.0分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
実施例12	表面改質装置	シータコンポーザ	3.0分	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
比較例1	高速回転式ミル	クリプトロンKTM0.2	1回通過	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830
比較例2	高速回転式ミル	ファイナルFM-300S	1回通過	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830
比較例3	高速回転式ミル	ターボミルT-400	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
比較例4	高速回転式ミル	ACMバルベライザ10型	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
比較例5	高速回転式ミル	イノマイザーINM-30型	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843
比較例6	流体エネルギーミル	衝突板式ジェットミルIDS-2UR	1回通過	人造黒鉛A	36.3	0.918	0.830
比較例7	流体エネルギーミル	流動層式ジェットミル200AFG	1回通過	人造黒鉛B	25.7	0.919	0.843

【0067】

※ ※ 【表3】

	処理後	比表面積	タップ密度	A値	平均円形度	処理後/処理前の比率	放電容量
	μm	m ² /g	g/cc	—	制約無し	制約有り	0.2mA
							0.7mA
							レート比
							mAh/g
実施例1	38.2	24.5	0.97	0.46	0.942	0.882	0.3
実施例2	25.5	19.1	0.60	0.48	0.941	0.873	1.0
実施例3	22.3	4.8	0.57	0.45	0.940	0.862	0.9
実施例4	12.9	8.7	0.66	0.32	0.941	0.883	0.9
実施例5	24.9	4.5	0.79	0.47	0.941	0.882	1.0
実施例6	24.7	4.7	0.82	0.47	0.941	0.882	1.0
実施例7	24.3	4.7	0.85	0.47	0.943	0.893	0.9
実施例8	21.0	4.6	0.73	0.44	0.942	0.871	0.9
実施例9	23.1	7.8	0.89	0.46	0.943	0.880	0.6
実施例10	19.4	6.4	0.80	0.42	0.942	0.883	0.8
実施例11	10.7	18.0	0.68	0.28	0.943	0.872	0.4
実施例12	21.0	5.5	0.85	0.44	0.942	0.882	0.8
比較例1	20.4	5.5	0.32	0.43	0.918	0.832	0.6
比較例2	15.7	6.3	0.34	0.37	0.918	0.834	0.4
比較例3	22.0	5.0	0.40	0.45	0.919	0.841	0.9
比較例4	19.3	6.2	0.38	0.42	0.919	0.839	0.8
比較例5	15.7	6.7	0.36	0.37	0.916	0.841	0.6
比較例6	17.5	6.1	0.23	0.40	0.916	0.835	0.5
比較例7	19.5	6.2	0.26	0.42	0.916	0.840	0.8

【0068】

★ ★ 【表4】

	力学的 エネルギー 処理	多相処理前 粒子径	SA	タップ密度	平均円形度	有機物焼成/多相化後 比率	粒子径	SA	タップ密度	平均円形度
		μm	m ² /g	g/cc	制約無し	wt%	μm	m ² /g	g/cc	制約無し
					制約有り					制約有り
実施例1	実施例2	25.5	19.1	0.60	0.941	0.873	5.5	28.6	8.90	0.87
実施例1	実施例3	22.3	4.8	0.57	0.940	0.862	5.3	27.5	2.52	0.77
実施例1	実施例4	12.9	8.7	0.66	0.941	0.883	4.5	17.0	4.20	0.90
実施例1	実施例5	24.9	4.5	0.64	0.941	0.882	20.0	29.0	3.00	0.89

【0069】

【表5】

	ラマンR	放電容量		レート比
		0.2mA mAh/g	0.7mA mAh/g	
実施例13	0.14	330	170	0.5151515
実施例14	0.15	329	172	0.5227864
実施例15	0.17	332	175	0.5271084
実施例16	0.40	310	149	0.4806452

【発明の効果】このように、本発明により得られた負極と通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正極及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせ構成した電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、高温下での放置における電池の保存性および信頼性が高く、高効率放電特性および低温における放電特性に極めて優れたものとしてすることができる。

【0070】

 フロントページの続き

(72)発明者 藤井 裕美

 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 亀田 隆

 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
 三菱化学株式会社筑波研究所内